

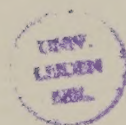
Rückgewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Spaltung von Destillationsrückständen der Dimethylterephthalatherstellung

**– Untersuchungen in einer katalytischen Gaswirbelschicht
und in flüssiger Phase mit suspendiertem Kontakt –**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Rainer Lukas

Bochum 1983



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RÜCKGEWINNUNG AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE DURCH
KATALYTISCHE SPALTUNG VON DESTILLATIONSRÜCKSTÄNDEN
DER DIMETHYLTEREPHTHALATHERSTELLUNG

- Untersuchungen in einer katalytischen Gaswir-
belschicht und in flüssiger Phase mit suspen-
diertem Kontakt -

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Rainer Lukas

Bochum 1983

Eingereicht am:

10.06.1983

Mündliche Prüfung am:

20.07.1983

Referent:

Prof. Dr. M. Baerns

Korreferent:

Prof. Dr. P. Welzel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1979 bis Juni 1983 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns bin ich für die Überlassung des Themas zur weitgehend selbstständigen Bearbeitung, für sein lebhaftes Interesse am Fortgang der Arbeit und seine wohlwollende Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Frau Karin Möbius danke ich für ihre stets zuverlässige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Das Forschungsvorhaben wurde aus Mitteln des Ministeriums für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (Az. IV B4-FA 7352) gefördert.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die katalytische Spaltung hochsiedender und nicht siedender Destillationsrückstände des Herstellungsverfahrens von Dimethylterephthalat in aromatische Grundkörper wurde untersucht. Die Umsetzung der hauptsächlich aus aromatischen Carbonsäureestern mit einkernigen, biphenylischen und höheren homologen Grundstrukturen bestehenden Rückstände erfolgte in einem Wirbelschichtreaktor in der Gasphase und in einem Rührautoklaven in flüssiger Phase. Ziel der Untersuchungen war die Festlegung geeigneter Reaktionsbedingungen und die Ermittlung der dabei erzielbaren Produktverteilungen, auf deren Grundlage Rückschlüsse auf die bei der Spaltung ablaufenden Reaktionen zu ziehen waren.
2. Die Spaltungsversuche erfolgten im Temperaturbereich von 380 bis 500°C in Gegenwart und Abwesenheit von Wasserstoff an Aluminiumoxidträgerkatalysatoren mit MoO_3 , CoO , Pt , Pd und Cr_2O_3 als hydrieraktive Komponente sowie an einem Zeolithen.
3. Zunächst durchgeführte Untersuchungen mit für den Rückstand charakteristischen Modellsubstanzen (p-Toluylsäuremethylester und -toluylester, Benzoesäurebenzylester, Dimethylterephthalat, Biphenyl und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester) gaben Hinweise auf die bei der Rückstandsspaltung einzustellenden Betriebsbedingungen und die dabei ablaufenden Reaktionen. Aromatische Carbonsäureester ohne β -Wasserstoffatom können sich in der Gasphase katalytisch nach einer Retro-Tishenkoreaktion umsetzen. Die dabei gebildeten Aldehyde werden in Gegenwart von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen hydriert. In Konkurrenz zur Hydrierreaktion ist die Umsetzung der aromatischen Aldehyde über die Zwischenstufen Benzylester, Ether und Säureanhydrid bzw. Säure zum Kohlenwasserstoff möglich. Bei der Esterspaltung in flüssiger Phase lassen sich thermische Reaktionen, die über radikalische Zwischenstufen verlaufen, und katalytische Reaktionen diskutieren. Die stabilen Aryl-Aryl-Bindungen werden unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht gespalten.
4. In der Wirbelschicht setzte sich der Rückstand, der zur besseren Dosierbarkeit teilweise mit n-Butylacetat verdünnt wurde, im wesentlichen zu einem koksartigen Feststoff und zu Benzol, Toluol,

Xylole, Biphenyl, Trimethylbenzole sowie den gasförmigen Produkten Kohlendioxid, Methan und C_2 -Kohlenwasserstoffen um. An den MoO_3/Al_2O_3 - und MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren ergaben sich die höchsten Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen. Hauptprodukt unter den BTX-Aromaten war bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken Toluol und bei hohen Wasserstoffdrücken p-Xylol. Der Anteil an koksartigem Feststoff blieb bei allen angewandten Reaktionsbedingungen konstant. Zur Realisierung längerer Betriebszeiten mußte der Koks im Reaktor in gewissen Zeitabständen abgebrannt werden.

5. Die Rückstandsspaltung im Rührautoklaven erfolgte diskontinuierlich vorwiegend in dem wasserstoffübertragenden Lösungsmittel Tetralin. Es bildeten sich neben den BTX-Aromaten und Biphenyl die gasförmigen Produkte Kohlendioxid, -monoxid sowie Methan und ein hochsiedender flüssiger Rückstand. In Abwesenheit des Katalysators setzte sich bereits ein Teil des Rückstandes zu aromatischen Kohlenwasserstoffen um. Der MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator bewirkte eine weitere Steigerung der BTX-Aromatenausbeute.
6. Nach beiden Verfahrenskonzepten lagen die maximalen Produktausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen und gasförmigen Produkten bei jeweils ca. 25 Ma.% und an hoch- und nicht siedenden Produkten bei bis zu 50 Ma.%. Daraus wurde geschlossen, daß nur ein gewisser Teil des Rückstandes zu einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen bei den gewählten Bedingungen umgesetzt wird. Alle weiteren Rückstandsbestandteile wandeln sich unter Beibehaltung ihrer hochmolekularen Struktur und Abreaktion der sauerstoffhaltigen Reste sowie Freisetzung gasförmiger Produkte im Falle der Gasphasenumsetzung durch Rekombinationsreaktionen zu einem koksartigen Feststoff und in flüssiger Phase, wo der Aufbau koksartiger Strukturen durch den Wasserstoffüberträger Tetralin verhindert wird, zu einem flüssigen Kohlenwasserstoffgemisch um.
7. Eine vereinfachte Wirtschaftlichkeitsanalyse zeigt, daß bei einer zentralen Aufarbeitung der in der Bundesrepublik Deutschland anfallenden DMT-Rückstände (ca. 20 000 t/a) eine positive Wertschöpfung zu erwarten wäre.

INHALTSVERZEICHNIS

Symbolverzeichnis

Abkürzungen und Strukturformeln wichtiger chemischer Verbindungen

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

1.	EINLEITUNG	1
1.1	Stand des Wissens	1
1.1.1	Technologische Durchführung der pyrolytischen und katalytischen Aufarbeitung von Industrierückständen	2
1.1.2	Der Destillationsrückstand der Dimethylterephthalatherstellung	3
1.1.2.1	Die Zusammensetzung des DMT-Rückstandes	6
1.1.2.2	Aufarbeitungverfahren für den DMT-Rückstand	10
1.1.2.3	Vorversuche zur Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht	13
1.1.3	Thermische und katalytische Zerfallsreaktionen der im Rückstand enthaltenen Verbindungen	13
1.1.3.1	Thermische Spaltung von Carbon-säureestern	14
1.1.3.2	Katalytische Spaltung von Carbon-säureestern	18
1.1.3.3	Thermische und katalytische Spaltung von Polyphenylen	27
1.2	Schlußfolgerungen der Literaturauswertung für die Problemstellung	31
2.	PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DES DMT-RÜCKSTANDES	35
3.	DIE HETEROGEN KATALYSIERTE DAMPF-PHASENSPALTUNG DES DMT-RÜCKSTANDES IM WIRBELSCHICHTREAKTOR	41
3.1	Untersuchungsmethodik und experimentelle Bedingungen	42
3.2	Versuchsapparat und experimentelle Durchführung	48
3.2.1	Die Versuchsanlage	48
3.2.1.1	Gas- und Flüssigkeitsversorgung	48

3.2.1.2	Wirbelschichtreaktor	50
3.2.1.3	Abscheidesystem	53
3.2.1.4	Meß und Regeltechnik	54
3.2.2	Versuchsablauf	55
3.2.3	Analytik	56
3.3	Auswertung	61
3.3.1	Bestimmung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität sowie Bilanzierung	61
3.3.2	Fehlerbetrachtung	64
3.4	Experimentelle Ergebnisse	67
3.4.1	Voruntersuchungen	67
3.4.1.1	Verhalten der Wirbelschicht	67
3.4.1.2	Verdüsung mit der Zweistoffdüse	70
3.4.2	Dampfphasenspaltung der Modellsubstanzen in der Wirbelschicht	71
3.4.2.1	Spaltung des p-Toluylsäuremethylesters	71
3.4.2.2	Katalytische Spaltung des p-Toluylsäuretolylesters	76
3.4.3	Katalytische Rückstandsspaltung	77
3.4.4	Katalytische Spaltung des gelösten Rückstandes	80
3.4.4.1	Auswahl eines für den Einsatz bei der Rückstandsspaltung geeigneten Lösungsmittels	80
3.4.4.2	Katalytische Spaltung von in n-Butylacetat gelöstem Rückstand	82
3.5	Diskussion der Ergebnisse	92
3.5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	93
3.5.2	Ablauf der heterogen katalysierten Dampfphasenspaltung aromatischer Carbonsäureester	95
3.5.3	Reaktionen bei der katalytischen Spaltung des DMT-Rückstandes	104
3.5.4	Schlußfolgerungen für die Reaktionsführung bei der katalytischen Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht	109
4.	SPALTUNG DES DMT-RÜCKSTANDES IN FLÜSSIGER PHASE	114
4.1	Untersuchungsmethodik und experimentelle Bedingungen	114
4.2	Versuchsaapparatur	119

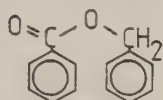
4.3	Versuchsablauf	121
4.4	Analytik	124
4.5	Experimentelle Ergebnisse	127
4.5.1	Voruntersuchungen zur Rückstands- spaltung in flüssiger Phase	128
4.5.2	Katalytische Spaltung der Modell- substanzen in Tetralin	136
4.5.3	Spaltung des DMT-Rückstandes in Tetralin	139
4.5.3.1	Untersuchungen mit dem Rück- stand R-I	139
4.5.3.2	Untersuchungen mit den Rückständen R-II und R-III sowie dem vorhydrier- ten Rückstand R-I	146
4.5.4	Ergebnisse zur Umsetzung des DMT- Rückstandes in 1-Methylnaphthalin	147
4.6	Diskussion der Ergebnisse	149
4.6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	150
4.6.2	Reaktionen bei der Rückstandsspal- tung in Tetralin	152
4.6.3	Bedingungen für die Rückstandsspal- tung in Tetralin und Schlußfolge- rungen für eine technische Ver- fahrensführung	159
5.	ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION UND AUSBLICK	163
6.	LITERATURVERZEICHNIS	167
7.	ANHANG	172
7.1	Berechnung der Lockerungsgeschwin- digkeit von Gaswirbelschichten	173
7.2	Tabellen A1 bis A32	175
7.3	Abbildungen A1 und A2	211

SYMBOLVERZEICHNIS

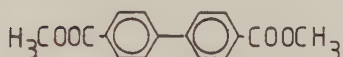
A_E	Produktausbeuten bezogen auf Gesamt-einsatz Lösungsmittel plus Einsatzstoff	Ma. %
$A_{m,p}$	Ausbeute des Produktes P bezogen auf die Menge an Einsatzstoff	Ma. %
$A_{n,p}$	molare Produktausbeuten	C-Atom %
A_R	Produktausbeuten bezogen auf eingesetzte Menge an Rückstand	Ma. %
ΣC	Kohlenstoffbilanz	C-Atom %
d_p	Teilchendurchmesser	mm
d_{Ws}	Durchmesser der Wirbelschicht	cm
f	Korrekturfaktor	-
g_K bzw. $g\text{-Kat.}$	Katalysatormasse	g
l_K bzw. l_{Kat}	Katalysatorvolumen	l
p	Druck	bar
S_p	Selektivität zum Produkt P	C-Atom %
t	Reaktionszeit	h
t_R	Retentionszeit	min
T_R	Reaktionstemperatur	°C
U	Umsatz	%
u_L	Lockerungsgeschwindigkeit	cm/s
$\dot{V}$	Volumenstrom	Nl/h
η	dynamische Viskosität	g/cm.s

ABKÜRZUNGEN UND STRUKTURFORMELN WICHTIGER CHEMISCHER VERBINDUNGEN ---

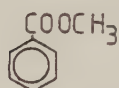
BBE Benzoesäurebenzylester



BDD Biphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester



BME Benzoesäuremethylester



B,T,X Benzol, Toluol, Xylol

BuAc n-Butylacetat

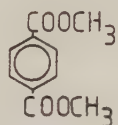
C₁ Methan

C₂/C₂⁼ Ethan/Ethen

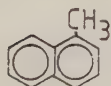
C₃ Propan und Propen

C₄ Butan und Buten

DMT Dimethylterephthalat



1-Mn 1-Methylnaphthalin

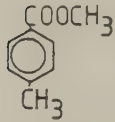


pTA p-Toluylaldehyd



pTE

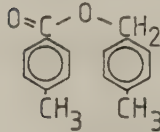
p-Toluylsäuremethylester



pTMBE

p-Toluylsäure(4-methylbenzyl)ester

(p-Toluylsäuretoluylester)



pTS

p-Toluylsäure

pTSA

p-Toluylsäureanhydrid

TMB

Trimethylbenzole

Tetralin

Tetrahydronaphthalin



VERZEICHNIS DER TABELLEN

1	Ergebnisse der katalytischen Spaltung von Carbonsäureestern /54/	21
2	Charakterisierung der Rückstandsproben R-I bis R-III	36
3	Eigenschaften der Wirbelschichtkatalysatoren	45
4	Analysenbedingungen, Retentionszeiten und Korrekturfaktoren für die gaschromatographische Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte	58
5	Analysenbedingungen, Retentionszeiten und Korrekturfaktoren für die gaschromatographische Analyse der in der Produktlösung enthaltenen Reaktionsprodukte	59
6	Fehler wichtiger Betriebsparameter	66
7	Anteile der Einzelprodukte an der Gesamtproduktmenge in Ma.% bei der thermischen Spaltung von p-Toluylsäuremethylester in Gegenwart von Wasserstoff und Stickstoff	72
8	Überblick über die Reaktionsbedingungen bei der Rückstandsspaltung in flüssiger Phase	116
9	Eigenschaften des $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators	117
10	Analysenbedingungen, Retentionszeiten und Korrekturfaktoren für die gaschromatographische Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte	125
11	Analysenbedingungen, Retentionszeiten und Korrekturfaktoren für die gaschromatographische Analyse der in der Produktlösung enthaltenen Reaktionsprodukte	126
12	Umsätze und Selektivitäten bei der katalytischen Spaltung der Modellsubstanzen in Tetralin bei der Standardbedingung am $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator	137
13	Produktausbeuten A_p bei den Versuchen zum Einfluß des Katalysators auf die Rückstandsspaltung in Tetralin	144

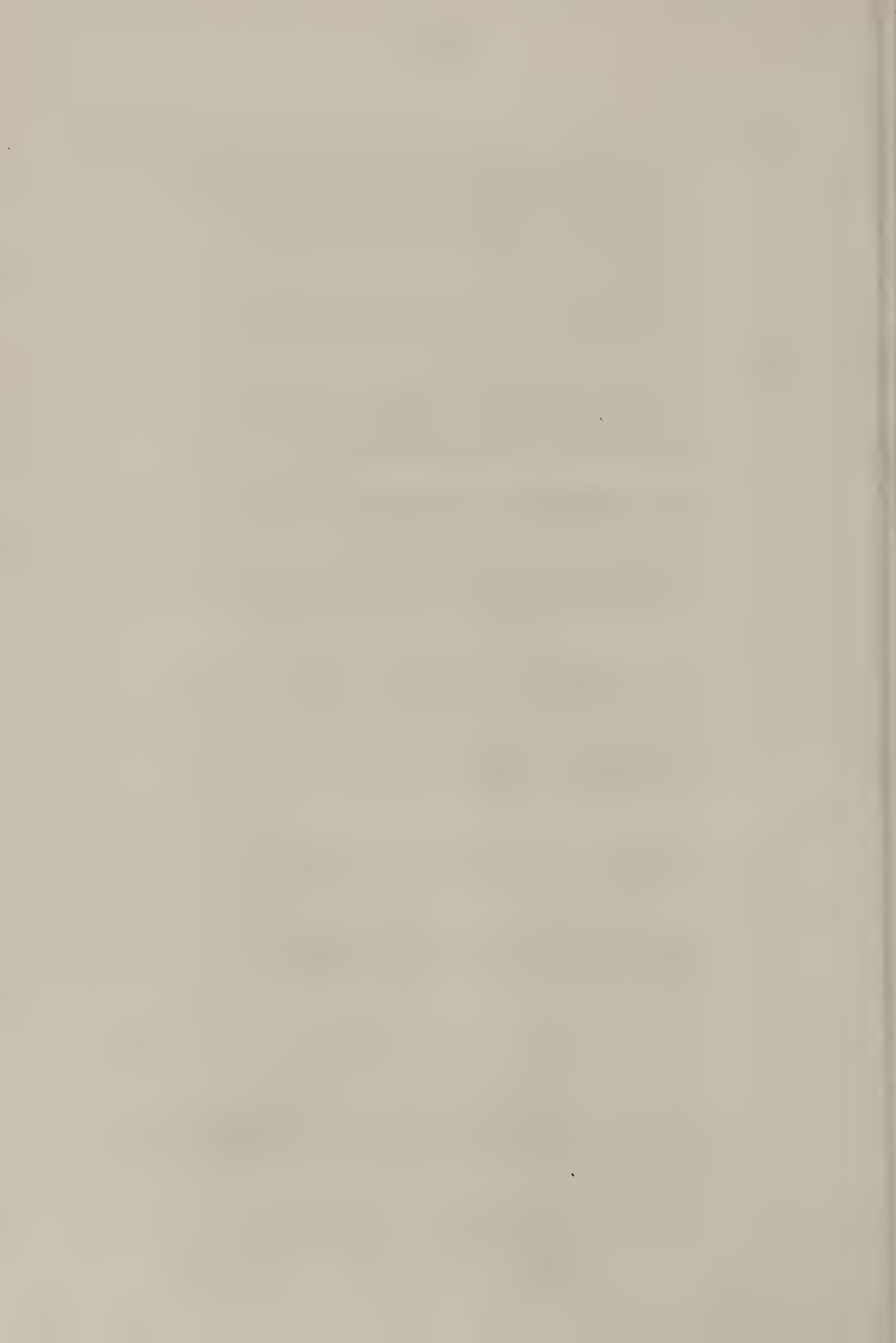
14	Produktausbeuten A_R bei Einsatz verschiedener Rückstandsproben in Tetralin bei 450°C und einer Reaktionszeit von 2 h	148
A1	Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Voruntersuchungen /35/ zur Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht bei 450°C	175
A2	Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Versuche zur pTE-Spaltung bei Atmosphärendruck in der Wirbelschicht /35/	176
A3	Zusammenstellung verschiedener physikalischer Daten der Einsatzstoffe pTE und pTMBE	177
A4	Herstellung der Wirbelschichtkatalysatoren	178
A5	Spezifikationsliste (Wirbelschichtanlage)	179
A6	Spezifikationsliste (Rührautoklavanlage)	184
A7	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur thermischen Spaltung des p-Toluylsäuremethylesters	185
A8-9	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Spaltung von pTE in der Wirbelschicht am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator	186
A10	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Spaltung von pTE in der Wirbelschicht am $\text{MoO}_3\text{-CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator	188
A11	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Spaltung des pTMBE in der Wirbelschicht am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator	189
A12	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung	190
A13	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur Auswahl eines Lösungsmittels für den Einsatz bei der katalytischen Rückstandsspaltung am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator	191
A14-23	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung	192

A24	Betriebsbedingungen und Ergebnisse zur katalytischen Spaltung des Rückstandes R-I in Tetralin	202
A25	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur thermischen Spaltung des Rückstandes R-I	203
A26-27	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen mit Tetralin	204
A28	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Spaltung von Modellsubstanzen in Tetralin am $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator	206
A29-30	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur Spaltung des Rückstandes R-I in Tetralin	207
A31	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur Spaltung der Rückstände R-I bis R-III und des vorhydrierten Rückstandes R-I in Tetralin	209
A32	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur Rückstandsspaltung in 1-Methylnaphthalin (1-Mn)	210

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

1	Verfahrensfließbild einer DMT-Anlage nach dem Katzschnmannverfahren	4
2	Mögliche Strukturelemente der Kohle /65/	29
3	Vorgehensweise bei den Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung	34
4	IR-Spektren der Rückstände R-I, R-II und R-III	37
5	IR-Spektren des Rückstandes R-I, des Rückstand R-I-Destillates und des koksartigen Feststoffes	39
6	Fließschema der Wirbelschichtanlage	49
7	Reaktor und Verdüsungsteil	51
8	Druckabfall an der $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorschüttung	68
9	Temperaturverteilung im Reaktor	69
10	Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes auf Umsatz und Selektivität bei der pTE-Spaltung am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei 450°C	74
11	Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes auf Umsatz und Selektivität bei der pTE-Spaltung am $\text{MoO}_3\text{-CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei 450°C	75
12	IR-Spektren der Koksproben aus Versuch RR1	79
13	Ablaufplan für die Versuche mit in n-Butylacetat gelöstem DMT-Rückstand R-I	83
14	Methankonzentration und Reaktionstemperatur in Abhängigkeit von der Versuchszeit	85
15	Temperaturprofile im Reaktor zu verschiedenen Versuchszeiten	86
16	Produktausbeuten bei der katalytischen Spaltung des in Butylacetat gelösten Rückstand R-I am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ($p_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ bar}$)	89
17	Einfluß des H_2 -Partialdruckes auf die Produktverteilung bei der Spaltung des in Butylacetat gelösten Rückstandes R-I an den beiden Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren bei 450°C	91

18	Schematische Darstellung einer technischen Wirbelschichtanlage zur Rückstandsspaltung	113
19	Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Rückstandsspaltung in flüssiger Phase	120
20	Temperatur- und Druckverlauf mit fortschreitender Versuchszeit (Versuch RA24)	122
21	Produktaufarbeitung	123
22	Tetralinumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur und dem H_2 -Partialdruck mit/ohne MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator	131
23	Einfluß der Reaktionszeit auf die Produktverteilung bei der Tetralinumsatzung am MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator	132
24	Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung bei der Tetralinumsatzung am MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator	133
25	Einfluß des H_2 -Partialdruckes auf die Produktverteilung bei der Tetralinumsatzung am MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator	134
26	Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung bei der Rückstandsspaltung in Tetralin am MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator	141
27	Einfluß des H_2 -Partialdruckes auf die Produktverteilung bei der Rückstandsspaltung in Tetralin am MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator	143
28	Einfluß der Reaktionszeit auf die Produktverteilung bei der Rückstandsspaltung in Tetralin am MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator	145
29	Verfahrensschema für die Umsetzung des DMT-Rückstandes in flüssiger Phase	162
A1	Schema des Trennungsganges zur Auftrennung des Rückstandes R-I in die Substanzgruppen: freie Säuren, verseifbare Anteile, unverseifbarer Rückstand	211
A2	Typisches Chromatogramm (Versuch RA28) - OV-101 Kapillarsäule -	212



1. EINLEITUNG

Bei vielen organischen und petrochemischen Produktionsprozessen entstehen neben den gewünschten End- und Zwischenprodukten auch in erheblichem Umfang Nebenprodukte, deren Weiterverwendung oder Rückführung in den Produktionsprozeß aus technischen oder auch aus wirtschaftlichen Gründen häufig nicht möglich ist. Zur Sicherung der zukünftigen Rohstoffbasis und zur Entlastung der Umwelt gewinnt eine Aufarbeitung dieser Rückstände mit hohem Rohstoffpotential zu wiedereinsatzbaren Chemierohstoffen zunehmend an Bedeutung. Diese Produktionsrückstände, deren Gesamtmenge allein 1975 in der Bundesrepublik Deutschland bei 8.25 Mio. t /1/ lag, sind häufig sehr komplexe Stoffgemische und fallen in vielfältiger Form an.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, hoch- bzw. nicht siedende Destillationsrückstände aus dem Herstellungsverfahren für Dimethylterephthalat (DMT), einem Zwischenprodukt der Polyethylenterephthalatherstellung, durch katalytische Spaltung in niedrigsiedende organische Grundkörper, möglichst einkernige aromatische Kohlenwasserstoffe rückzuverwandeln, die weiter als Rohstoffe in chemischen Produktionsprozessen eingesetzt werden können. Dabei wird untersucht, ob und in welchem Maße eine solche Spaltung durch das Verdüsen der Rückstände in eine katalytisch wirksame Wirbelschicht oder auch durch Umsetzung in flüssiger Phase an einem suspendierten Katalysator zum gewünschten Ergebnis führt.

1.1 Stand des Wissens

Der gegenwärtige Kenntnisstand über die Aufarbeitung von Rückständen aus industrieller Produktion, über den eingesetzten Destillationsrückstand der DMT-Herstellung sowie über thermische und katalytische Spaltungsreaktionen der im DMT-Rückstand enthaltenen Komponenten wird, soweit er für die vorliegende Arbeit von Interesse ist, in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels erläutert. Abschließend wird auf

die Schlußfolgerungen, die sich aus dieser Literatúrauswertung ergaben, näher eingegangen und daraus die Problemstellung und die gewählte Vorgehensweise abgeleitet.

1.1.1 Technologische Durchführung der pyrolytischen und katalytischen Aufarbeitung von Industrierückständen

Viele organische Produktionsrückstände enthalten Verbindungen mit hohen Molmassen. Um diese Substanzen in kleinere Moleküle umzuwandeln, müssen sie thermisch oder auch katalytisch gecrackt werden.

Die thermische Zersetzung unter Ausschluß von Sauerstoff (Pyrolyse) hat zum Ziel, unter weitestgehendem Erhalt der C-H-Bindungen der hochmolekularen Stoffe kleine Moleküle freizusetzen, die als Chemierohstoffe Verwendung finden können. Zahlreiche Forschungsprojekte beschäftigten sich in den letzten Jahren mit der sogenannten pyrolytischen Rohstoffrückgewinnung /2-6/. Die verschiedenen Pyrolyseverfahren unterscheiden sich hinsichtlich der technischen Durchführung und können eingeteilt werden /7/ in:

1. Verfahren mit langer Verweilzeit:
z.B. Schmelzkessel, Drehrohrofen, Schneckenofen,
Schachtofen und Kammerofen
2. Verfahren mit kurzer Verweilzeit:
z.B. Wirbelschichtreaktor, Fließbettreaktor
und Steamcracker.

Für einen universell anwendbaren kontinuierlichen Betrieb erscheinen insbesondere Wirbelschichtreaktoren und Drehrohrofen wirtschaftlich aussichtsreich zu sein /2,3/, da sowohl feste als auch flüssige Sonderabfälle ohne großen Vorbehandlungsaufwand eingesetzt werden können und diese beiden Reaktortypen recht flexibel hinsichtlich der Prozeßführung sind. So liefert beispielsweise die Pyrolyse von Sonderabfällen wie z.B. Altreifen, Altkabeln, Kunststoffabfällen und Säureharzen im Drehrohrofen /3/ aromatenreiche Pyrolyseöle, Heizgase sowie Kohlenstoff und Nichteisenmetalle enthaltene

Feststoffe. An der Universität Hamburg seit 1970 laufende Untersuchungen /4, 6-11/ zur Pyrolyse von Altreifen und Kunststoffabfällen in einer Wirbelschicht aus Quarzsand bei einer Temperatur zwischen 600 und 900 °C führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Die rein pyrolytischen Aufarbeitungsverfahren haben aber den Nachteil, daß sie in der Regel bei höheren Temperaturen (500 - 900 °C) arbeiten als katalytische Crackverfahren (300 - 500 °C), die somit einen energetischen Vorteil besitzen. Darüber hinaus kann durch die Wahl eines bestimmten Katalysators die Produktverteilung in Richtung auf bestimmte Endprodukte beeinflußt werden. So beobachtete H. Timmann /11/ eine Ausbeutesteigerung an BTX-Aromaten bei Einsatz von CaO als katalytisch wirksames Wirbelgut bei der Wirbelschichtpyrolyse von Polyethylenkunststoffabfällen.

Für katalytische Crackreaktionen bietet sich besonders der Wirbelschichtreaktor an, da aufgrund kurzer Aufheizzeiten und durch die schnelle Durchmischung von Reaktand und Katalysator unerwünschte thermische Spaltungsreaktionen zurückgedrängt werden können, bevor der Einsatzstoff mit dem Katalysator in Kontakt tritt. Auch eine Regenerierung des Katalysators und ein Austrag von gebildetem Feststoff läßt sich in diesem Reaktortyp leicht durchführen /2/.

1.1.2 Der Destillationsrückstand der Dimethylterephthalat-Herstellung

Das Dimethylterephthalat-Verfahren nach Katzschnmann /12,13/, dessen Verfahrensfließbild in der Abbildung 1 wiedergegeben ist, wird zunächst erläutert, um zu zeigen, welche Art von Rückständen entstehen, um deren Aufarbeitung es hier geht.

Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß p-Xylol mit Luft in flüssiger Phase bei 140 bis 190 °C und 4 bis 8 bar in Gegenwart von löslichen organischen Kobalt- und /oder Manganverbindungen zunächst zu p-Toluylsäure oxidiert wird. Nach der katalysatorfreien Veresterung mit Methanol bei z.B. 20 bis 25 bar und 250 bis 280 °C läßt sich dann auch die

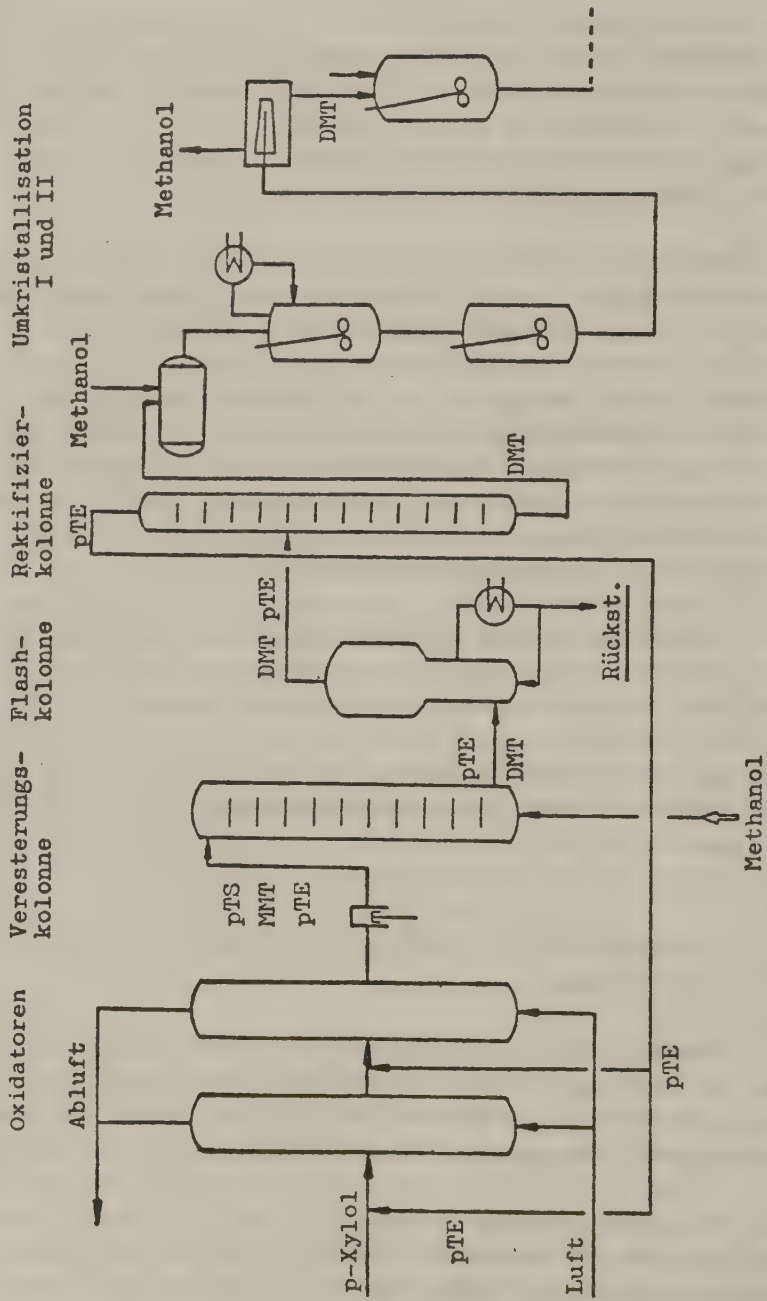
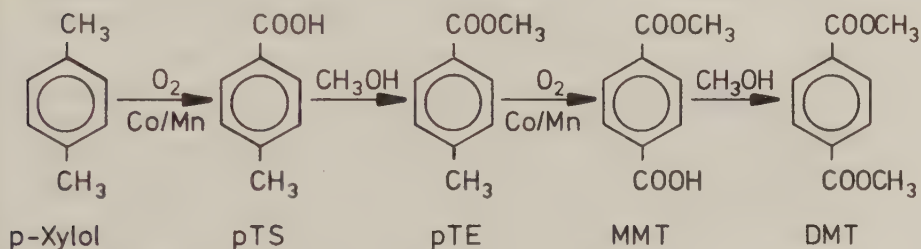


Abbildung 1: Verfahrensfließbild einer DMT-Anlage nach dem Katzschmannverfahren

zweite Methylgruppe leicht oxidieren, wobei Terephthalsäuremonomethylester entsteht, der mit Methanol in den Dimethylester überführt wird:



Technisch werden beide Oxidations- und Veresterungsstufen zusammengefaßt. Das entstandene Dimethylterephthalat und der p-Toluylsäuremethylester werden durch eine Flashdestillation von höhersiedenden Komponenten abgetrennt, die bis zu 5% /14/ des eingesetzten p-Xylols ausmachen.

1981 waren weltweit nach dem Katzschnannprozeß 23 Produktionsanlagen mit einer Gesamtkapazität von etwa 2.4 Mio. t/Jahr /13/ in Betrieb. Bei einer allein in der BRD installierten Produktionskapazität von 520 000 t DMT /15/ fallen ca. 20 000 t/a an hochsiedendem DMT-Rückständen an, die zur Zeit weitgehend verbrannt werden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchzuführenden Untersuchungen standen drei DMT-Rückstandsproben unterschiedlicher Herkunft zur Verfügung:

- Rückstand R-I : ein teerartiger bei Raumtemperatur fester Destillationsrückstand, der bei der der Gleichgewichtsdestillation des Rohesters folgenden Wärmebehandlung mit anschließender DMT-Abtrennung anfällt
- Rückstand R-II : ein bei Raumtemperatur weicher Destillationsrückstand aus der Flashkammer der Rohesterdestillation

- Rückstand R-III: ein teerartiger bei Raumtemperatur fester Destillationsrückstand, der bei einer der Flashkammerdestillation nachgeschalteten Destillation des Rückstandes R-II anfällt.

Nachfolgend wird auf die Zusammensetzung des DMT-Rückstandes eingegangen, in der Literatur diskutierte Verwertungsverfahren vorgestellt und bereits am Lehrstuhl für Technische Chemie in der Wirbelschicht durchgeführte Untersuchungen zur katalytischen Spaltung dieses Rückstandes behandelt, die Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit waren

1.1.2.1 Die Zusammensetzung des DMT-Rückstandes

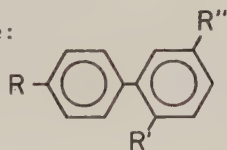
Über die Zusammensetzung des teerartigen DMT-Destillationsrückstandes ist noch wenig bekannt. Hinzu kommt, daß seine Zusammensetzung je nach gewählter Verfahrensführung und eingestellten Betriebsbedingungen variieren kann.

Zahlreiche Untersuchungen /14,16-26/ zeigen, daß sich der Rückstand aus einer Vielzahl hochsiedender aromatischer Substanzen zusammensetzt. So findet man neben einkernigen mit Methyl- und Methylestergruppen di- und trisubstituierten Verbindungen, di- und trisubstituierte Biphenylderivate (Substituenten: Methyl- und Methylestergruppen), Benzylbenzoatverbindungen und vermutlich größere Mengen hochmolekularer Substanzen, die wenigstens drei Benzolringe in einem Molekül aufweisen. Auch werden teerähnliche Verbindungen unbekannter Struktur beschrieben.

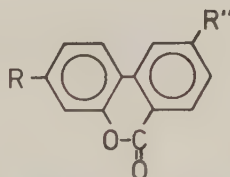
Zu den einkernigen Verbindungen sollen nicht vollständig abdestillierter p-Toluylsäuremethylester und Terephthalsäuredimethylester, isomere Benzoldicarbonsäuredimethylester sowie Trimellitsäureester und Verbindungen mit Methylester-, Aldehyd-, Methyl- und Anhydridgruppen mit unterschiedlichen Anordnungen im Molekül zählen /16/.

Eine Reihe von Hinweisen über die Zusammensetzung des Rückstandes enthält die Untersuchung von Bünger /17/ über die beim DMT-Verfahren ablaufenden Nebenreaktionen und die daraus zu erwartenden Nebenprodukte: Die Ausbeute wird an Dimethylterephthalat durch die Bildung von Kohlenmonoxid, -dioxid und Benzoessäuremethylester sowie durch die Verbindungen des hochsiedenden Destillationsrückstandes verringert. Stoffbilanzen zeigen, daß der teerartige Rückstand schon in der Oxidationsstufe entsteht, aber erst nach der Veresterung bei der anschließenden Rohesterdestillation aus der technischen Anlage ausgeschleust wird. Trotz Anwendung moderner Analysetechniken (wie z.B. Gaschromatographie, Massenspektrometrie, Hochdruckflüssigkeitschromatographie und Gelpermeationschromatographie) konnte Bünger nur einen Teil der großen Vielzahl von Komponenten des DMT-Rückstandes identifizieren. Er stellte fest, daß der gaschromatographisch erfaßbare Anteil des Rückstandes (Molmassen bis 318 Masseneinheiten) hauptsächlich aus folgenden Verbindungsklassen besteht, deren gemeinsames Merkmal eine Biphenylgruppierung ist:

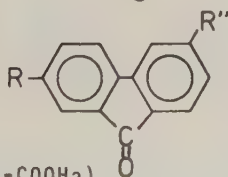
- di- und trisubstituierte Biphenyle:



- disubstituierte Benzocumarine:



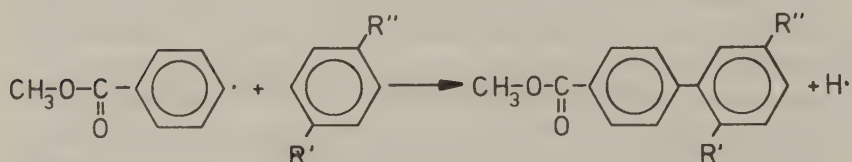
-disubstituierte Fluorenone:



(Substituenten R, R' und R'' : -CH₃, -COOH₃)

Die Biphenyle sollen die übrigen Verbindungsgruppen um ein bis zwei Zehnerpotenzen überwiegen.

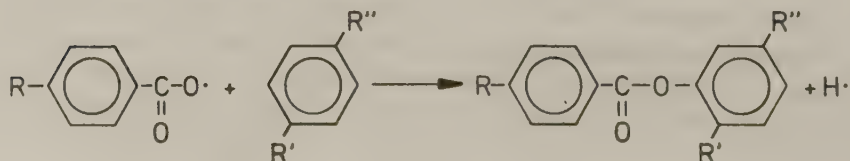
Bünger /17/ gibt auch einen möglichen Mechanismus für die Bildung von substituierten Biphenylen an; danach sollen in der Oxidationsstufe des DMT-Verfahrens vorhandene aromatische Moleküle mit p-Carbomethoxyphenylradikalen zu verschiedenen substituierten Biphenylen reagieren:

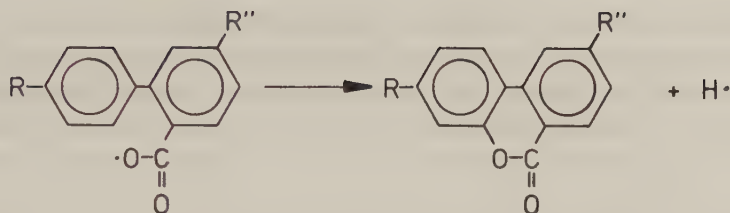


Der Rückstand enthält keine carboxysubstituierten Biphenyle, da in der technischen Anlage der Rückstand erst nach der Veresterung des Oxidats abgetrennt wird.

Anhand von Massenspektren von nicht aus dem Gaschromatographen eluierbaren Rückstandsbestandteilen (Molmassen bis 730 Masseneinheiten) schließt Bünger auch auf die Existenz von Terphenyl-, Quater- und Quinquaphenylverbindungen, die durch wiederholte Phenylierung entstehen.

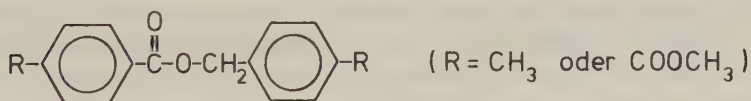
Die Bildung von Phenylestern und Benzocumarinen erklärt er durch die Anlagerung von Benzoyloxyradikalen an aromatische Moleküle unter Wasserstoffaustritt:





Fluorenone können durch intramolekulare Anlagerung von Benzoylradikalen an Aromaten entstehen. Bünger nimmt an, daß sich die Bestandteile des Rückstandes ausschließlich unter Beteiligung substituierter Phenylradikale nur durch Decarboxylierung von Benzoyloxyradikalen oder durch Decarbonylierung von Benzoylradikalen entstehen; somit sind also Decarbonylierungen und Decarboxylierungen notwendige Vorstufen für die die Ausbeute an DMT vermindernenden Nebenreaktionen, die schließlich zu den Bestandteilen des Rückstandes führen. Auf die Existenz von Methyl- und Phenylestern von Biphenylderivaten unter den Rückstandsbestandteilen weisen auch eine Reihe anderer Arbeiten /18-23/ hin.

E. Dziwinski et al. /14,24/ fanden mit Hilfe der GC/MS-Kopplung Ester vom Benzylbenzoattyp im Rückstand:



Sie geben auch mögliche Reaktionswege zu diesen Verbindungen an.

Schon Katzschnmann /12/ und Farrisey /25/ waren auf die Bildung des zweikernigen p-Toluylsäuretolylesters als einem der Nebenprodukte der p-Xyloxydation eingegangen. Auch Jacobi /26/ schlägt im Rahmen von Untersuchungen zu den bei der Co-naphthenat-katalysierten Oxidation von p-Xylol ablaufenden Reaktionen einen Reaktionsweg zum p-Toluylsäuretolylester vor, wobei eine direkte Wechselwirkung zwischen

beim Kettenstart aus p-Xylol und dreiwertigem Kobalt gebildeten 4-Methylbenzylradikalen ($R-CH_2\cdot$) und einer aus dem Zerfall von intermediär gebildeter Pertoluylsäure stammenden $(RCO_2)Co^{III}$ -Spezies angenommen wird:



R: $H_3C-C_6H_4-$

Er konnte zeigen, daß sich mit zunehmender Sauerstoffverarmung der Reaktionslösung der p-Xylol-Oxidation die gebildete Menge an p-Toluylsäuretoluy-lester erhöhte.

1.1.2.2. Aufarbeitungsverfahren für den DMT-Rückstand

Es wurden bereits vielfältige Bemühungen für eine wirtschaftliche Nutzung des DMT-Rückstandes unternommen. Dabei standen neben der Rückgewinnung der eingesetzten Katalysatoren vor allem die Gewinnung von Dimethylterephthalat und anderen Zwischenprodukten der p-Xylol-Oxidation sowie von wirtschaftlich interessanten Einzelsubstanzen im Vordergrund; neben rein physikalischen Trennmethoden wie z.B. Extraktion und Destillation kamen auch chemische Umsetzungen wie z.B. Veresterungen und Hydrierungen zur Anwendung.

Technisch durchgeführt wird heute bereits die Rückgewinnung der eingesetzten Oxidationskatalysatoren: Pokorska et al. /27/ beschreiben ein Verfahren zur Rückgewinnung von Kobalt aus dem DMT-Rückstand durch Extraktion mit wäßrigen Lösungen organischer Säuren (z.B. Essigsäure) bei Temperaturen von 85 bis 105 °C. Kobalt liegt im Rückstand in Form von Fettsäuresalzen, Naphthenaten oder Acetaten vor, welche als Katalysatoren eingesetzt werden. Die Kobalt-Rückgewinnung nach diesem Verfahren soll vollständig sein. Der Rückstand enthält im allgemeinen ca. 0.3 - 0.5 Ma.% Kobalt. Eine Reihe von Patentschriften /20,23,28-32/ beschäftigt sich mit der Rückgewinnung von Dimethylterephthalat und anderen Zwischenpro-

dukten der p-Xylooxidation aus den DMT-Rückständen. So berichtet Takeda /20/ über die Bildung von bis zu 40 Ma.% bezogen auf den eingesetzten Rückstand an Dimethylterephthalat und dessen Zwischenprodukten z.B. p-Toluylsäuremethylester, p-Toluylsäure, Methyl-p-formyl-benzoat bei einer Wärmebehandlung bei Temperaturen von bevorzugt 300 bis 380 °C. Während Temperaturen unterhalb 300 °C nicht günstig sind, da sich nur wenig an Produkt pro Zeiteinheit bildet, beobachtete er bei Temperaturen oberhalb 380 °C aufgrund nachteiliger Nebenreaktionen die Bildung von Koks. Er erklärt die DMT-Bildung damit, daß thermische Zersetzungen und Esteraustauschreaktionen (Co-katalysiert) beispielsweise der Benzylbenzoat-Verbindungen stattfinden sowie Decarboxylierungen und Decarbonylierungen ablaufen.

Bünger /28/ beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von DMT und seiner Zwischenprodukte aus dem Rückstand durch dessen Wärmebehandlung bei 220 bis 300 °C in Gegenwart von im Rückstand löslichen Ti, Zr, Mn, Fe, Ni, Zn, Al, Si, B, Ge, Sn, Pb-Verbindungen (z.B. in Form von Acetaten oder Acetylacetonaten) als Spaltkatalysatoren. Diese Vorgehensweise soll gegenüber der von Takeda /20/ beschriebenen Verfahrensweise den Vorteil besitzen, daß bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden kann, wo sich aufgrund der Anwesenheit der Katalysatoren ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten erreichen lassen.

Malkiewicz et al. /29/ arbeiten den DMT-Rückstand zu Dimethylterephthalat und p-Toluylsäuremethylester auf, indem sie ein Gemisch aus Destillationsrückstand, zusammen mit zugesetzten aromatischen Carbonsäuren oder einem Reaktionsgemisch aus dem Oxidationsprozeß und Methanol bei Temperaturen von 180 bis 350 °C und Drücken von 15 bis 30 bar 3h zur Reaktion bringen. Die Ausbeuten an Dimethylterephthalat sollen bis 60 Ma.% bezogen auf den eingesetzten Rückstand und ca. 20 Ma.% bei p-Toluylsäuremethylester betragen.

In der Patentliteratur existieren einige Arbeiten zur Gewinnung von Einzelsubstanzen aus dem DMT-Rückstand. So beschreibt Pieroh /22/ ein Verfahren zur Gewinnung von Diphe-

nylpolycarbonsäuremethylestern neben 3,4-Benzocumarindicarbonsäuredimethylester aus dem DMT-Rückstand. Hier wird der Rückstand mit Methanol nachverestert z.B. 5h bei 250 °C; dabei entsteht als Nebenprodukt 19.5 Ma.% (bezogen auf den Einsatzstoff) Dimethylterephthalat und Isophthalsäuredimethylester. Nach Bünger /30/ wird eine höhere Ausbeute an Dimethylterephthalat (21.5 Ma.%) erzielt, wenn man die Methanolbehandlung des Rückstandes bei 270 bis 350 °C durchführt. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der DMT-Ausbeute bis zu 47.6 Ma.% besteht in einer an die Nachveresterung (z.B. 1h bei 250 °C 24 bar) des Rückstandes anschliessende Destillation unter Zusatz eines Trägers z.B. Methanoldampf /31,32/.

Nach Hülsmann /33/ läßt sich durch Vakuumdestillation des Rückstandes eine an Trimellitsäuremethylester angereicherte Fraktion erhalten, die zu Trimellitsäure aufgearbeitet werden kann. Trimellitsäure und Trimellitsäureanhydrid sind als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polyestern, Polyesterimiden und Weichmachern von technischer Bedeutung.

Leibfried /21/ beschreibt ein Verfahren bei dem der DMT-Rückstand bis zur im wesentlichen vollständigen Ringsättigung z.B. bei 141.6 bar an einem Pt/Kohle-Katalysator 3 h hydriert wird. Das gebildete Produkt läßt sich dann mit Alkoholen wie Diethylenglykol in Gegenwart von üblichen Esteraustauschkatalysatoren zu Weichmachern und Polyolen umsetzen.

Über die aufgeführten Aufarbeitungsverfahren hinaus wurden noch zahlreiche andere Verwertungsvorschläge für den DMT-Rückstand z.B. als Füllstoff, Asphaltzusatz, Harz, Rostschutz oder Farbenzusatz diskutiert, auf die aber nicht näher eingegangen werden soll. Die zahlreich vorliegenden Patentschriften unterstreichen, daß die Notwendigkeit einer Verwertung des DMT-Rückstandes in der Industrie allgemein als erforderlich angesehen wird.

1.1.2.3 Vorversuche zur Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht

Vorversuche, die am Lehrstuhl für Technische Chemie mit reinem oder in p-Toluylsäuremethylester gelöstem Rückstand in einem Wirbelschichtreaktor aus Glas bei 450 °C an verschiedenen Katalysatoren durchgeführt wurden, zeigten, daß eine Aufarbeitung des DMT-Rückstandes zu nicht-sauerstoffhaltigen Aromaten in der Wirbelschicht mit der gewählten Verfahrensweise prinzipiell möglich ist. Die Betriebsbedingungen und Ergebnisse dieser Versuche, die im Rahmen von Diplomarbeiten /34, 35/ erhalten wurden, sind in Tabelle A1 (Anhang) wiedergegeben. Bei Einsatz des reinen Rückstandes entstanden als rückgewinnbare Produkte hauptsächlich BTX-Aromaten mit Toluol als Hauptprodukt, daneben Kohlendioxid, Methan und C₂-Kohlenwasserstoffe sowie einige höhersiedende nicht identifizierte Produkte. Der Betrieb der Versuchsanlage über längere Zeit war jedoch nicht möglich, da das Eindosieren des stark viskosen Rückstandes in die Wirbelschicht auch nach dessen Lösen in p-Toluylsäuremethylester aufgrund der Dosierart nicht befriedigend möglich war. Bei allen Versuchen wurde ein koksartiger Feststoff gebildet, der bis etwa 50 Ma.% des eingesetzten Rückstandes ausmachte und der zu Verstopfungen der Eintragsdüse und der Wirbelschicht führte.

1.1.3 Thermische und katalytische Zerfallsreaktionen der im DMT-Rückstand enthaltenen Verbindungen

Da der DMT-Rückstand hauptsächlich aus aromatischen Carbonsäureestern besteht (vgl. Abschnitt 2.2.1), soll im folgenden auf möglicherweise bei den durchgeführten Spaltungsversuchen zu erwartende Zerfallsreaktionen näher eingegangen werden. Dabei werden sowohl Untersuchungen zur thermischen als auch zur katalytischen Spaltung von Carbonsäureestern angeführt. Darüber hinaus wird über die in der Literatur beschriebenen thermisch und katalytisch induzierten Spaltungsreaktionen von polyphenylischen Kohlenwasserstoffen (insbesondere von Biphenyl), die vielfach die Grundgerüste der im Rückstand vorhandenen Moleküle ausmachen, berichtet.

1.1.3.1 Thermische Spaltung von Carbonsäureestern

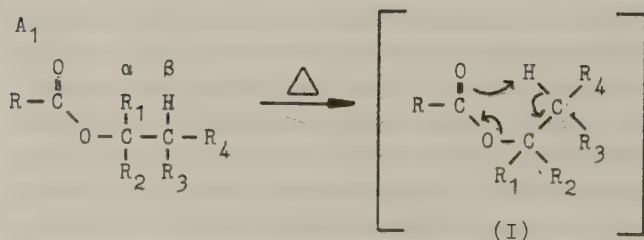
Der thermische Zerfall von Carbonsäureestern in der Gasphase läuft nach zwei konkurrierenden Primärreaktionen ab /36/, worauf im folgenden näher eingegangen wird:

1. eine Alkyl-Sauerstoff Spaltung (A_1)
2. eine Acyl-Sauerstoff Spaltung (B_2)

Daneben werden noch Disproportionierungsreaktionen (D) und Decarboxylierungsreaktionen (C_2) sowie eine weitere Acyl-Sauerstoff Spaltung (B_1) diskutiert.

Inwieweit die Reaktionstypen A_1 und B_2 auftreten, - bei manchen Esterspaltungen wird nur eine der Reaktionen beobachtet, - hängt von strukturellen Gegebenheiten, wie z.B. dem Vorhandensein eines reaktiven β -Wasserstoffatoms, ab.

Über den bei Temperaturen von 230 bis 430 °C ablaufenden thermischen Zerfall von Alkylestern mit reaktivem β -Wasserstoffatom gibt es zahlreiche Untersuchungen /37-39/. Die bei der Esterpyrolyse primär entstehenden Produkte sind Olefine und die entsprechenden Carbonsäuren (A_1 -Raktion). Die intramolekulare Reaktion verläuft gewöhnlich als Homogenreaktion nach erster Ordnung. Unter der Voraussetzung, daß keine freien Radikale vorhanden sind, wird folgender Reaktionsmechanismus mit einem sechsgliedrigen zyklischen Übergangszustand postuliert:



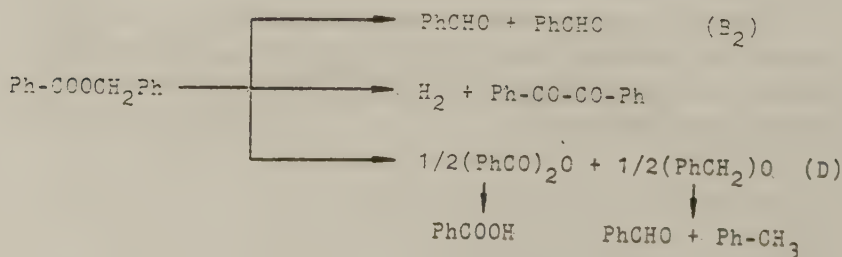


Alle beschriebenen Reaktionen (A_1, B_1, B_2) sind Umkehrreaktionen bekannter meist katalysierter Additionsreaktionen /42/:

- die A_1 -Reaktion entspricht der Umkehrreaktion einer katalysierten Addition einer Carbonsäure an ein Alken.
- die B_1 -Reaktion ist die Rückreaktion eines Ketens mit einer Hydroxyverbindung
- die B_2 -Reaktion ist die Umkehrung der Dimerisierung einer Carbonylverbindung analog der Tishenkoreaktion

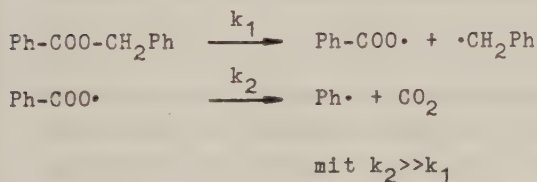
Für die beim Esterzerfall in der Gasphase ablaufenden Reaktionen werden sowohl molekulare (A_1) /37-39/ als auch radikalische Mechanismen /42/ diskutiert. Auch werden ionische Mechanismen analog dem Mechanismus der Tishenkoreaktion vorgeschlagen /36/

Für die vorliegende Arbeit sind einige Untersuchungen zur Esterpyrolyse bestimmter Ester von besonderer Bedeutung, die daher erwähnt werden: Jones und Ritchie /36/ untersuchten die Spaltung von Benzylbenzoat bei 500 °C in der Gasphase. Sie fanden an Produkten Benzol, Toluol, Benzaldehyd, Benzoesäureanhydrid und Spuren von Benzoesäure. Sie erklärten die ablaufenden Reaktionen wie folgt:

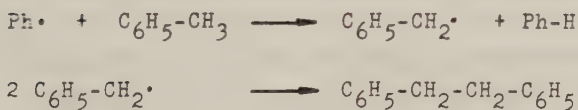


Neben der schon von Hurd und Bennett /43/ bei der Benzylbenzoatpyrolyse postulierten Konkurrenz zwischen B₂-Reaktion und einer Disproportionierungsreaktion (D) nehmen sie zusätzlich eine Reaktion zu einem α-Diketon an.

Aus der unter Kohlendioxidbildung verlaufenden homogenen Zersetzung von Benzylbenzoat zwischen 630 und 730 °C schlossen Szwarc und Taylor /44/ auf folgenden radikalischen Mechanismus:

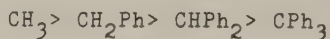


Sie führten die Reaktion in Gegenwart eines Überschusses von Toluol durch und fanden unter den Produkten neben dem Kohlendioxid hauptsächlich Bibenzyl und Benzol. Dies erklärten sie mit folgenden Reaktionen:



Die Bildung von Bibenzyl werteten sie als Hinweis für den radikalischen Charakter der Reaktion. Sie bestimmten die Aktivierungsenergie für die Benzylbenzoatspaltung zu 288 kcal/mol

Methylester besitzen eine höhere Stabilität als Ethylester. Dies zeigten Untersuchungen von Foreman et al. /45/ zur thermischen Spaltung von Methyl- und Ethylacrylat. Sie fanden, daß sich Ethylacrylat bei 500 °C zu 90 bis 95%, dagegen der Methylester nur zu 40% bei sonst gleichen Bedingungen umsetzt. Es konnte gezeigt werden, daß nucleophile α -Substituenten (z.B. eine Phenylgruppe) die Stabilität von Methylbenzoat senken /36/. Unter gleichen Bedingungen nimmt die Stabilität in der Reihenfolge



ab. So zerfällt Methylbenzoat bei 500 °C nicht, während Benzylbenzoat zu den schon erwähnten Produkten /36,44/ abreagiert.

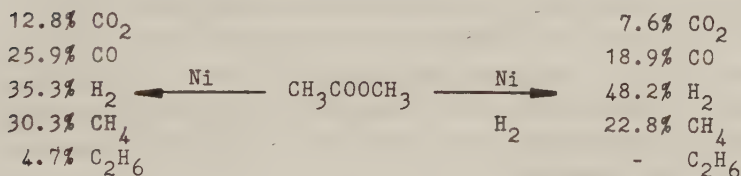
Auch beim p-Toluylsäuremethylester fanden Meyer und Hoffmann /46/ eine hohe thermische Stabilität. Sie beobachteten beim Erhitzen die Bildung von Formaldehyd und Trioxan und wiesen an Produkten Dibenzyl dicarbonsäuredimethylester und Stilben dicarbonsäuredimethylester nach.

1.1.3.2 Katalytische Spaltung von Carbonsäureestern

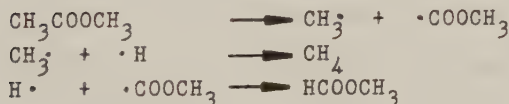
Über die katalytische Spaltung von Carbonsäureestern insbesondere von Estern ohne reaktivem β -Wasserstoffatom liegen nur wenige Arbeiten vor. Im Gegensatz zu der Aussage von Richardson und O'Neal in /37/, daß die A_1 -Reaktion der Ester zur Carbonsäure und zum Olefin nicht durch einen Katalysator beeinflusst verläuft, fanden Pettit und Anderson /47/ beim Zerfall von Butyl(2)-acetat zu Essigsäure und den Butenen an Aktivkohle im Temperaturbereich von 303 bis 375 °C im Integral- und Pulsreaktor einen katalytischen Effekt, der sich in einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie und des Präexponentialfaktors im Vergleich zur reinen Gasphasenpyrolyse zeigte. Sie erklärten dies damit, daß der Ester bei der Adsorption gezwungen wird, einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand zu bilden, der das β -Wasserstoffatom nahe an das Acetylsauerstoffatom bringt

Schon Adkins und Nissen /48/ untersuchten die Reaktionen verschiedener Acetate, Propionate, Butyrate und Benzoate mit reaktivem β -H-Atom im Temperaturbereich von 360 bis 490 °C an auf verschiedenen Wegen hergestelltem Alumimiumoxid. Sie erhielten im wesentlichen die bei der A_1 -Reaktion zu erwartenden Produkte. So setzte sich Benzoesäureethylester bei 490 °C vollständig zu etwa gleichen Teilen Benzoesäure und Ethylen sowie wenig Kohlendioxid um.

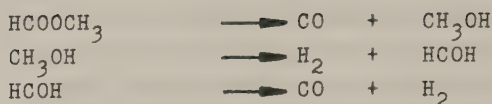
Pearce und Ott /49-51/ führten eine Reihe von Untersuchungen zur katalytischen Spaltung von Methyl- und Ethylestern der Ameisen-, Essig- und Propionsäure an fein verteiltem Nickel bei Temperaturen zwischen 152 und 725 °C in Gegenwart und Abwesenheit von Wasserstoff durch. So fanden sie bei der Umsetzung von Essigsäuremethylester bei 470 °C folgende ausschließlich gasförmigen Produkte, die jedoch keine Säuren enthielten:



Aus den erhaltenen Produktverteilungen schlossen sie auf den folgenden Mechanismus:

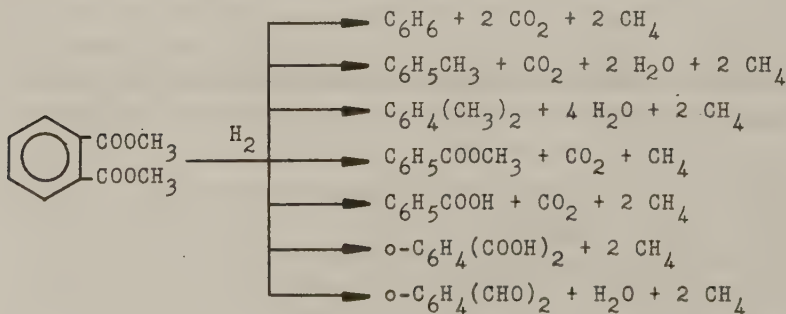


Der Ameisensäureesterzerfall soll dann auf dem schon von Sabatier und Mailhe /57/ vorgeschlagenen Reaktionsweg ablaufen:



Die Bildung von Kohlendioxid erklärten sie über die Boudouard-Reaktion. Einen Einfluß von Wasserstoff auf den Reaktionsablauf stellten sie nicht fest.

Bei der Umsetzung von Dimethylphthalat bei 515 °C und 75 bar in Wasserstoff an einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ -Katalysator fanden Zakharenko und Lozovoi /53/ als Produkte: Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Methylbenzoat, Benzoesäure, Phthalsäure, o-Phthalaldehyd, Wasser, Kohlendioxid, Methan und C_2 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe. Der Umsatz betrug 92.8% bei einer Raumgeschwindigkeit von 0.412 mol/lk.h. Aus der Produktverteilung schlossen sie, daß die Reaktion nur an der Estergruppe, nicht aber am aromatischen Ring abläuft. Sie nahmen als Hauptreaktion die Hydrogenolyse der Sauerstoffbindungen der Methoxygruppen und den Bindungsbruch zwischen arylischem (ar) und aliphatischem Kohlenstoff (al) an. Sie schlugen folgende Reaktionswege vor:



Für die Autoren zeigte die erhaltene Produktverteilung, daß der Bindungsbruch der zweiten $C_{ar}-C_{al}$ -Bindung sehr viel schwerer als der ersten $C_{ar}-C_{al}$ -Bindung war. Das Auftreten der Xylolisomeren wird durch Isomerisierung und durch radikalische Methylierung des Toluols gedeutet.

Feinstein und Fields /54/ setzten aromatische Carbonsäureester $R-C_6H_4-COOCH_3$ ($R = H, m-, p-CH_3$) in einem Durchflußreaktor bei 400 bis 500 °C unter Normaldruck (N_2) in Gegenwart eines sauren $\gamma-Al_2O_3$ -Katalysators zu aromatischen Aldehyden $R-C_6H_4-CHO$ um.

Die Ergebnisse bezüglich der Spaltung von Bnezoessäuremethylester (BME) und p-Toluylsäuremethylester (pTE) enthält Tabelle 1.

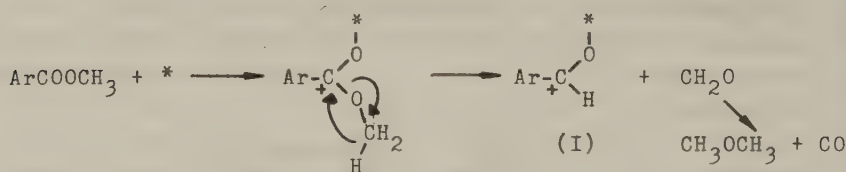
Tabelle 1: Ergebnisse der katalytischen Spaltung von aromatischen Carbonsäureestern /54/

Reaktionsbedingungen

Temperatur	°C	400	450	450	500	450
Katalysatorbe-						
lastung	g/l _{Kat} ·h	0.35	0.33	1.32	0.95	0.34
Reaktionszeit	h	3.0	3.0	3.0	3.0	-
Kontaktzeit	s	18	17	3	5	-
Umsatz	%	12	39	21	42	24
Reaktand		BME	BME	BME	BME	pTE
		(X = H)				(X = p-CH ₃)
Produkte		Selektivität		mol %		
X-Ar-CHO		10	37	25	32	20
X-Ar-H		5	22	14	29	15
X-Ar-CH ₃		-	4	1	6	2
X-ArCOOCH ₂ Ar-X		2	8	4	4	-

Nach den Autoren können alle Ester eingesetzt werden, die als aromatischen Teil Kohlenwasserstoffgruppen wie Phenyl, Naphthyl, Biphenyl und ihre entsprechenden halogen-, alkyl-, hydroxyl- und carboxylsubstituierten Abkömmlinge enthalten, wobei aber immer die Carboxylgruppe, die an der Esterspaltung beteiligt ist, direkt an den aromatischen Kern gebunden sein muß. Der vom Alkohol stammende Teil des Esters muß eine Alkylgruppe ohne β -Wasserstoffatom sein. Die üblichen Umsätze betragen bei Feinstein 10 bis maximal 40%. Der Aldehyd entsteht als Hauptprodukt. Bei erhöhten Temperaturen (über 500 °C) und Kontaktzeiten fiel die Selektivität des entsprechenden Aldehydes und die Bildung der reinen Aromaten wurde favorisiert. Aufgrund der erhaltenen experimentellen Ergebnisse schlugen die Autoren für die heterogen katalysierte Dampfspaltung der beschriebenen Ester folgenden Mechanismus vor:

1. Adsorption des Esters auf der Katalysatoroberfläche (*) und Abspaltung von Formaldehyd. Primär gebildetes CH_2O reagiert zu CH_3OCH_3 weiter:



2. (I) reagiert weiter:

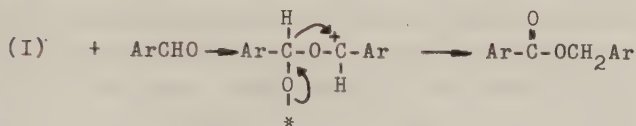
- a) Desorption zum Aldehyd:



- b) Decarbonylierung und Bildung des entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffs:



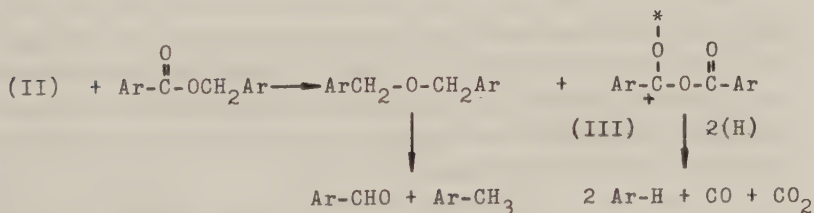
c) Reaktion mit dem freien Aldehyd zum entsprechenden Ester:



3. Dieser Ester kann auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden unter Bildung der Spezies (II):



4. (II) zerfällt intermediär in den entsprechenden Ether bzw. das Säureanhydrid, die dann zum Aldehyd und Alkylaromaten zerfallen:



Die katalytische Spaltung von p-Toluylsäuremethylester und p-Toluylsäuretoluy-lester als Modellsubstanzen für die Komponenten des DMT-Rückstandes wurde am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum in einem Wirbelschichtreaktor /34,35,55/ und in einem Mikrofestbettreaktor

/35,56/ an verschiedenen Katalysatoren untersucht. Folgende Produkte konnten dabei identifiziert werden: Benzol, Toluol, Xylol, Trimethylbenzole, p-Toluylaldehyd, p-Toluylsäure, p-Toluylsäureanhydrid, Dimethylbenzoesäuremethylester, p-Toluylsäuretoluylester, Dimethylether, Kohlendioxid, Methan, Ethen, Propen, Propan und C₄-Isomere.

In der Wirbelschicht war die p-Toluylsäuremethylesterspaltung an reinem γ -Al₂O₃, zwei γ -Al₂O₃-Trägerkatalysatoren mit MoO₃ bzw. MoO₃-CoO als Hydrierkomponenten und einem Zeolith-Katalysator im Temperaturbereich von 300 bis 450 °C in Gegenwart von entweder Wasserstoff oder Stickstoff bei Normaldruck durchgeführt worden. Die Betriebsbedingungen und Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle A2 im Anhang im einzelnen zusammengefaßt. Es zeigte sich, daß die Umsätze an dem Al₂O₃-Trägerkatalysatoren höher als an reinem γ -Al₂O₃ waren. Ebenso verhielt es sich mit den Selektivitäten zu den BTX-Aromaten. Der Zeolith-Katalysator erwies sich als der weniger selektive Katalysator. Die Umsätze nahmen bei allen Katalysatoren mit steigender Temperatur zu und waren außer beim reinen Al₂O₃ (39,5% bei 450 °C) ab 400 °C bei den gewählten Raumgeschwindigkeiten nahezu vollständig.

Bei Einsatz des mehrkernigen p-Toluylsäuretoluylesters, der gleichfalls für den Rückstand charakteristisch ist, wurden bei 430 °C an den Al₂O₃-Trägerkatalysatoren im wesentlichen die gleichen Produkte wie beim Zerfall des p-Toluylsäuremethylesters gefunden. Hauptprodukte waren Toluol und p-Xylol mit gleichen Selektivitäten.

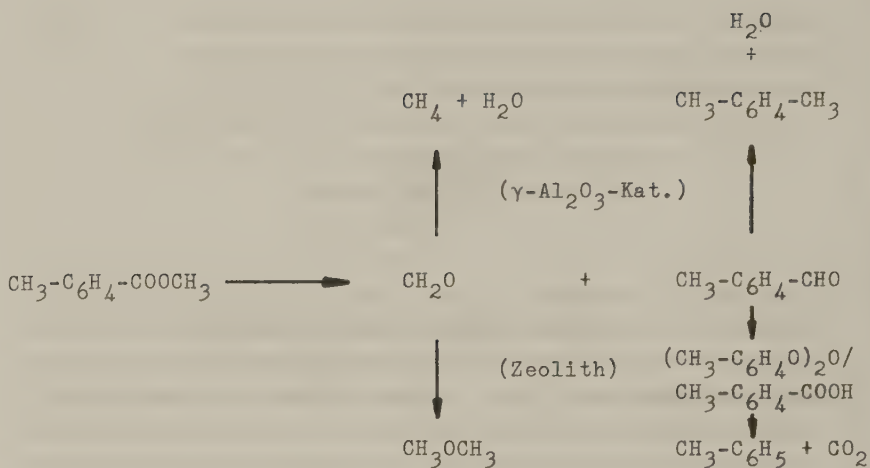
In einem katalytischen Mikroreaktor wurden Untersuchungen /35,56/ zum Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes auf die Katalysatoraktivität und die Produktverteilung sowie zur Kinetik und zum Mechanismus der p-Toluylsäuremethylesterspaltung an den Al₂O₃-Trägerkatalysatoren und dem Zeolithen durchgeführt. Es wurde beobachtet, daß der Wasserstoff eine schnelle Desaktivierung des Katalysators verhinderte. Das Hauptprodukt in Gegenwart von Wasserstoff ($p_{H_2} = 1$ bar) war p-Xylol, während hauptsächlich Toluol und p-Toluylaldehyd in Abwesenheit von Wasserstoff gebildet wurden.

Die Kinetik der Spaltung ließ sich formal durch einen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz des Typs

$$-r_{pTE} = \frac{k_{pTE} p_{pTE}}{1 + K_{pTE} p_{pTE}}$$

beschreiben. Die Geschwindigkeitskonstanten für die pTE-Spaltung an den beiden Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren in Gegenwart von Wasserstoff ($p_{H_2} = 1$ bar) lagen im vermessenen Temperaturbereich deutlich höher als die des Zeolith-Katalysators. Die Aktivierungsenergie wurde an allen drei Katalysatoren bei Reaktionstemperaturen höher 371 °C (Al_2O_3 -Kontakte) bzw. 396 °C (Zeolith-Kontakt) zu 110 - 120 kJ/mol bestimmt. Bei tieferen Temperaturen verminderten sich die Aktivierungsenergien auf etwa 70 kJ/mol, was auf das Auftreten einer Produkthemmung bzw. einen Wechsel des Reaktionsmechanismus zurückgeführt wurde. Der Anteil der rein thermischen Spaltung des p-Toluylsäuremethylesters war gegenüber der katalytischen Umsetzung unter den gewählten Reaktionsbedingungen vernachlässigbar gering.

Versuche zur Produktverteilung und zum Mechanismus der pTE-Spaltung zeigten signifikante Unterschiede in den Produktverteilungen bei Einsatz des Zeolith- und der Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren. Die beiden Al_2O_3 -Kontakte unterschieden sich nicht hinsichtlich der gemessenen Selektivitäten. Aufgrund der erhaltenen Produktspektren wurde folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen:



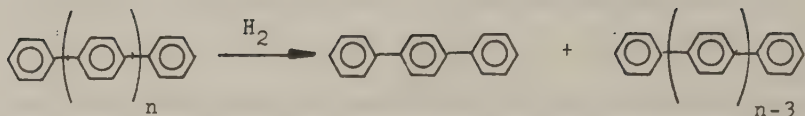
An den Al_2O_3 -Kontakten mit Hydrierkomponente wird primär aus dem p-Toluylsäuremethylester gebildeter p-Toluylaldehyd und Formaldehyd sofort zu p-Xylol und Wasser bzw. zu Methan und Wasser hydriert. Am Zeolithen laufen hiernach die Hydrierreaktionen nur als Nebenreaktionen ab. Es reagiert der p-Toluylaldehyd möglicherweise über das Zwischenprodukt p-Toluylsäureanhydrid und p-Toluylsäure (Hauptprodukte bei Temperaturen unter 400°C) durch Decarboxylierung zu Toluol und Kohlendioxid. Gleichzeitig wird nicht Methan, sondern bevorzugt Dimethylether im Produktspektrum festgestellt. Die beiden Katalysatortypen zeigten auch unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Xylol-Isomerisierung. Während an den Al_2O_3 -Katalysatoren nur p-Xylol beobachtet werden konnte, bildeten sich bei Einsatz des Zeolithen alle isomeren Xylole.

1.1.3.3 Thermische und katalytische Spaltung von Polyphenylen

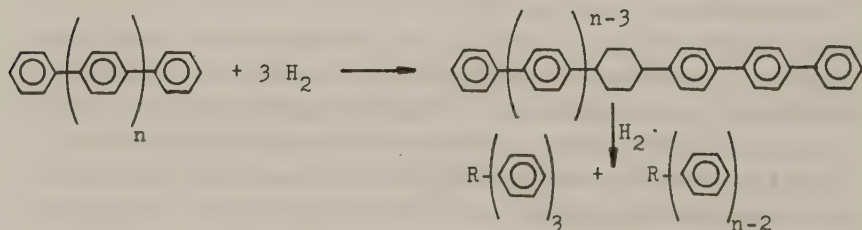
Biphenyl-derivate und homologe höhere Polyphenyl-derivate sind wesentliche Bestandteile des DMT-Rückstandes (vgl. Abschnitt 1.1.2.1). Um wiedereinsatzbare Produkte z.B. einkernige BTX-Aromaten zu erhalten, müßten die Polyphenylstrukturen gespalten werden. Auf die hierzu bekannten Sachverhalte wird im folgenden näher eingegangen.

Biphenyl und seine Homologen gehören zu den thermisch stabilsten organischen Verbindungen /57/. So kommen Mischungen der Terphenylisomeren als Hochtemperaturwärmeübertragungsmedien industriell zur Anwendung. Mit einer Bindungsdissoziationsenergie von 480 kJ/mol /58/ ist die Aryl-Aryl-Bindung im Biphenyl zu stark, um thermisch selbst unter den drastischen Bedingungen der Kohlehydrierung zu brechen. So beobachtete Vernon /58/ beim Erhitzen von Biphenyl in Tetralin bei 450 °C und 100 bar H₂-Druck keinen Umsatz an Biphenyl. Erst der Zusatz einer Quelle für freie Radikale z.B. Bibenzyl in Gegenwart eines hohen Wasserstoffdruckes bewirkte eine thermische Spaltung des Biphenyls.

Eine Durchsicht der Literatur zum katalytischen Cracken von Biphenyl und höherer Polyphenyle ergab, daß nur wenige, teilweise widersprüchliche Ergebnisse vorliegen. Greensfelder et al. /59/ fanden, daß sich Biphenyl an einem SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃-Katalysator bei 500 °C nicht umsetzt. Dagegen berichten Heineman et al. /60/ über einen nicht selektiven Umsatz von Biphenyl zu Alkylbenzolen an einem Ni/SiO₂-Al₂O₃-Katalysator bei 69 bar und 425 bis 540 °C. Hall und Cowley /61/ setzten Biphenyl vollständig zu Phenylcyclohexan und Benzol bei 500 °C und 200 bar H₂ an einem MoO₃-Kontakt um. Gardner /62/ verwendete Biphenyl und o- und m-Terphenyl in 10 bis 50%iger Lösung in BTX-Aromaten als Modellsubstanzen zur Auswahl von Katalysatoren für das selektive Hydrocracken von Polyphenylen entsprechend der Reaktionsfolge:



Er führte seine Untersuchungen bei 425 bis 540 °C und 43.5 bis 69 bar Wasserstoff an einer Vielzahl von Katalysatoren durch. Er fand, daß säurefreie metallpromotierte Kontakte mit geringer katalytisch wirksamer Oberfläche die besten Katalysatoren für das selektive Hydrocracken der C-C-Bindung zwischen den Phenylringen sind. Mit Kobaltmolybdat oder Nickeloxid auf γ -Al₂O₃ (Oberfläche 25 bis 100 m²/g) wurden Selektivitäten für die gewünschte Spaltung von 60 bis 80% bei Umsätzen von 60 bis 95% erhalten. Auch V₂O₅-Kobaltoxid oder Pt auf Al₂O₃ waren ebenfalls aktiv und selektiv für diese Reaktion. Alkylphenyle oder Alkylbenzole sind die Hauptnebenprodukte bei Terphenyl- und Biphenyleinsatz. Starke Cokebildung wurde nur bei stark sauren SiO₂- und SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren beobachtet. Bifunktionelle Katalysatoren, die sowohl die Ringhydrierung als auch das Cracken katalysierten, gaben hohe Ausbeuten an niedermolekularen Nebenprodukten und Alkylpolyphenylen nach folgender Reaktion:



Scola und Wineman /66,67/ untersuchten ebenfalls die katalytische Hydrogenolyse der C-C-Bindung zwischen den aromatischen Ringen in Polyphenylstrukturen in Wasserstoff bei Atmosphärendruck bei Temperaturen zwischen 400 und 650 °C mit Biphenyl, Terphenyl und Quaterphenyl als Modellsubstanzen an Pt, Pd, Ru, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Fe-Katalysatoren. Aufgrund ihrer Ergebnisse stellten sie folgende Forderungen an einen Katalysator für die gewünschte Spaltungsreaktion:

- eine Hydrier-, Dehydrieraktivität muß vorhanden sein.
- der Katalysator muß saure Eigenschaften besitzen.

Sie fanden als aktivsten Katalysator einen Kontakt mit 1% Pt auf saurem Al_2O_3 . Bei 650 °C betrug der Umsatz an Biphenyl 33% bei einer Hydrocrackselektivität von 29%. Die Autoren schlugen für die Hydrogenolysereaktion einen ionischen Mechanismus vor.

Kohle besitzt nach dem heutigen Forschungsstand /65-67/ eine den höhermolekularen Strukturen des Rückstandes ähnliche, allerdings weit komplexere hochvernetzte Polymerstruktur (Abbildung 2) mit einer Vielzahl über relativ schwache Bindungen verknüpften kondensierten aromatischen Einheiten.

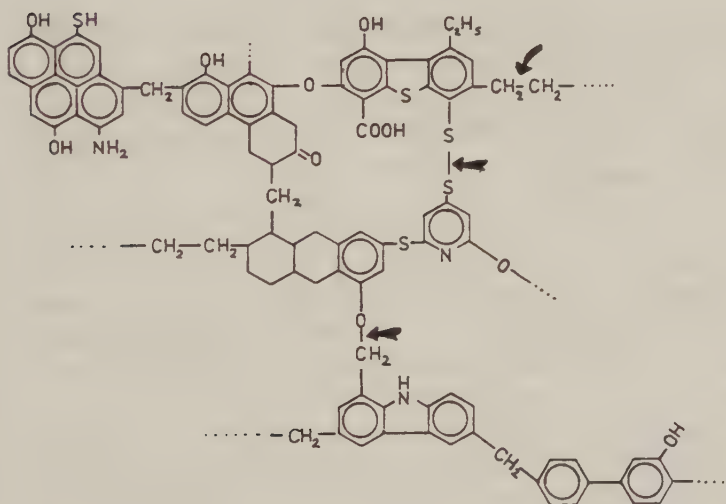


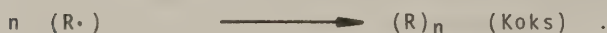
Abbildung 2: Mögliche Strukturelemente der Kohle /65/

Unter den Verfahrensbedingungen der Kohleverflüssigung kommt es zu einem Aufbrechen dieser Bindungen. Die Spaltung ist in erster Linie thermischer Natur /58/ und wird unter Anwendung hoher Wasserstoffdrücke (200-700 bar) oder in wasserstoff-

übertragenden Medien bei Gegenwart von molekularem Wasserstoff meist bei Temperaturen von 400 bis 500 °C durchgeführt. Die bei der thermischen Spaltung primär gebildeten freien Radikale können sich dann unter Abstraktion eines H-Atoms zu niedermolekularen Verbindungen umsetzen. Im Falle des Vorhandenseins eines wasserstoffübertragenden Lösungsmittels z.B. Tetralin wird folgende Reaktionsfolge diskutiert /66/:

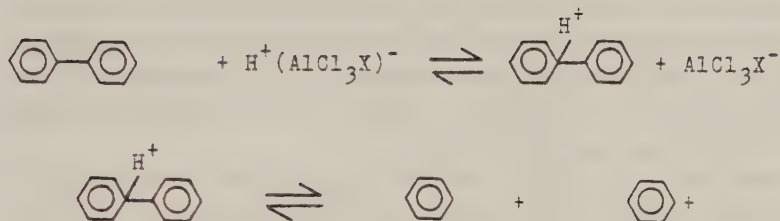


Bei Fehlen des H-Donors können die einzelnen Kohlefragmente unter Bildung von Koks rekombinieren:



Neben diesen sehr schwachen, rein thermisch spaltbaren Bindungen finden sich in der Kohle auch sehr stabile Aryl-Aryl-Bindungen. Einige Untersuchungen zur Kohlehydrierung beschäftigen sich deshalb auch mit der katalytischen Spaltung von Biphenyl. Neben der Hydrierung des Biphenyls zu Cyclohexylbenzol und Bicyclohexyl an z.B. sulphidischen CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃-Katalysatoren /68,69/ und der damit vorhandenen Möglichkeit zur Umsetzung zu Alkylaromaten und gasförmigen Kohlenwasserstoffen, besteht auch Interesse an einer hydrierenden Spaltung der Aryl-Aryl-Bindung.

Taylor und Bell /70/ untersuchten die Spaltung der Aryl-Aryl-Bindung an Lewisäure-Katalysatoren (ZnCl₂, AlCl₃) bei 325 °C und 69 bar Wasserstoff. Sie stellten fest, daß Biphenyl wenig reaktiv ist (Umsatz nur 4%) und sich nur wenig Benzol bildet. Sie schlugen für die Spaltung der Aryl-Aryl-Bindung den nachfolgenden Mechanismus vor und erklärten die Schwierigkeit der Spaltung des Biphenyls damit, daß das entstehende Phenylcarboniumion äußerst instabil ist, da es seine positive Ladung nicht delokalisieren kann:



Strobel und Kölling /71/ führten die hydrierende Spaltung von Biarylen Ar-Ar in einem Autoklaven bei 120 bis 240 bar Wasserstoffdruck und Temperaturen zwischen 380 und 600 °C an einem W/Ni-Tonerde-Katalysator durch. Sie stellten fest, daß eine Spaltung der Ar-Ar-Bindung unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht oder nur in geringem Umfange abläuft. Der Bindungsbruch setzte erst bei einer Vorhydrierung eines der beteiligten Ringe ein, wobei Akylaromaten und gasförmige Kohlenwasserstoffe (hauptsächlich Methan und Ethan) entstanden.

1.2. Schlußfolgerungen der Literaturlauswertung für die Problemstellung

Anhand eines kurzen Überblicks über die wesentlichen Ergebnisse der Literaturlauswertung werden im folgenden die sich daraus ergebenden Problemstellungen für die vorliegende Arbeit aufgezeigt und die damit verbundene Vorgehensweise erläutert.

Die beschriebenen Aufarbeitungsverfahren für den Destillationsrückstand aus dem DMT-Verfahren haben alle die Gewinnung von Dimethylterephthalat oder von weiterverwertbaren sauerstoffhaltigen Einzelsubstanzen zum Ziel. Über eine Umsetzung des Rückstandes zu aromatischen Kohlenwasserstoffen insbesondere von p-Xylol, das in die Oxidationsstufe des DMT-Herstellungsverfahrens wieder einsetzbar ist, wurde bisher nichts bekannt.

Unter der Vielzahl der Einzelkomponenten des DMT-Rückstandes wurden im wesentlichen Methyl- und Benzylester aromatischer Carbonsäuren nachgewiesen. Die Grundgerüste dieser aromatischen Ester sind neben einkernigen auch biphenylische und polyphenylische Strukturen. Um einkernige aromatische Kohlenwasserstoffe zu bekommen, müssen hauptsächlich folgende Reaktionen durchgeführt werden:

- Umwandlung des Esters in einen sauerstofffreien Kohlenwasserstoff:

Methyl- und Benzlyester sind thermisch sehr stabil und bilden bei der Pyrolyse meist sauerstoffhaltige Verbindungen. Eine katalytische Spaltung an bifunktionelle Katalysatoren mit einer hydrieraktiven Komponente auf einem spaltaktiven sauren Träger ermöglicht eine Umwandlung der Ester zu Kohlenwasserstoffen. Die Umsätze sind bei Temperaturen oberhalb 400 °C vollständig.

- Spaltung der Bindung zwischen den Phenylringen:

Eine Spaltung der sehr stabilen C-C-Bindung zwischen den aromatischen Ringen ist thermisch bei den Temperaturen der vollständigen Esterspaltung nicht möglich. Eine hydrogenolytische Spaltung an Katalysatoren unter hohen Wasserstoffdrücken findet in geringem Umfange statt.

Einleitende Untersuchungen zur katalytischen Spaltung des DMT-Rückstandes hatten gezeigt, daß eine Umsetzung zu nicht-sauerstoffhaltigen Aromaten in einer Wirbelschicht möglich war. Ein Betrieb der Laboranlage über einen längeren Zeitraum war aufgrund der leichten Verkokbarkeit des Rückstandes und damit verbundener technischer Probleme nicht möglich. Das vorrangige Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, apparative Möglichkeiten für eine Durchführung der katalytischen Rückstandsspaltung zu schaffen. Aufbauend auf bereits vorhandene Erfahrungen wurde zunächst der technologische Weg über die Umsetzung des DMT-Rückstandes in einer katalytischen Wirbelschicht, in die der Rückstand verdüst wird und in der Gasphase an fluidisierten Katalysator abregiert, gewählt und die technische Durchführbarkeit der katalytischen Rückstandsspaltung untersucht. Bei der Durchführung der reinen Gasphasenspaltung in der Wirbelschicht erhaltenen Ergebnisse und gesammelten Erfahrungen ließen zu-

sätzliche Untersuchungen zur Umsetzung des schwer verdampf-
baren Rückstandes in flüssiger Phase an einem suspendierten
Katalysator in einem Rührautoklaven unter von den Kohlehy-
drierungsverfahren bekannten Reaktionsbedingungen besonders
im Hinblick auf das Zurückdrängen der beobachteten Bildung
eines koksartigen Feststoffes empfehlenswert erscheinen.

Wichtige Voraussetzung für die Durchführung der Spaltungs-
versuche in den beiden Reaktionssystemen waren Untersuchun-
gen zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften der
einzusetzenden Rückstände, wobei besonders ihr thermisches
Verhalten unter den gewählten Reaktionsbedingungen im Vor-
dergrund stand.

Durch die Variation der Prozeßparameter sowohl bei den Ver-
suchen in der Wirbelschicht als auch im Rührautoklaven wur-
den die für eine möglichst selektive Umwandlung des Rück-
standes zu den erwünschten Reaktionsprodukten erforderlichen
Reaktionsbedingungen ermittelt. Diese Untersuchungen wurden
vorbereitet und ergänzt durch den Einsatz von für die Rück-
standsbestandteile charakteristischen Modells-substanzen.

Aus dem Gesamtbild der erhaltenen Ergebnisse waren schließ-
lich Schlußfolgerungen für die optimale Reaktionsführung bei
der katalytischen Rückstandsspaltung zu wiedereinsatzbaren
einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu ziehen, so-
wie Vorstellungen zu den dabei ablaufenden Reaktionen zu
entwickeln. Zur Bearbeitung der dieser Arbeit zugrundelie-
genden Problemstellung wurde die in Abbildung 3 schematisch
aufgeführte Vorgehensweise gewählt.

Nachfolgend wird zunächst auf die Untersuchungen zu den
chemischen und physikalischen Eigenschaften des DMT-Rück-
standes eingegangen. Dann werden die in der Wirbelschicht-
anlage und im Rührautoklaven durchgeführten Versuche und
ihre Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Schließlich er-
folgt eine zusammenfassende Diskussion der in beiden Reak-
tionssystemen erhaltenen Ergebnisse zur Rückstandsspaltung
sowie ein Ausblick auf weiterführende Untersuchungen.

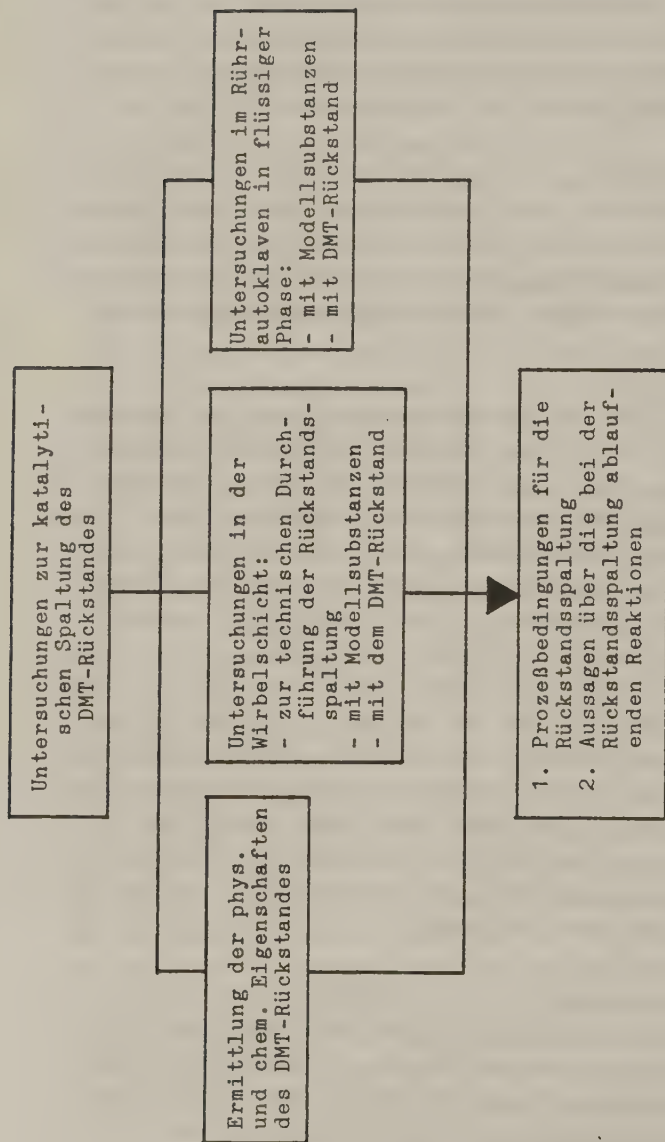


Abbildung 3: Vorgehensweise bei den Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung

2. PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DES DMT-RÜCKSTANDES

Zur Vorbereitung auf die Spaltungsversuche war das Ziel dieser Untersuchungen, die drei zur Verfügung stehenden DMT-Rückstände (vgl. Abschnitt 1.1.2) hinsichtlich einiger physikalischer und chemischer Eigenschaften zu charakterisieren. Um ein Maß für den Anteil der in den verschiedenen Rückstandsproben enthaltenen Säure- und Esterfunktionen zu erhalten, wurden Säurezahlen SZ (Menge an KOH in mg, die 1 g Probesubstanz bei der Neutralisation verbraucht) und Verseifungszahlen VZ (Menge an KOH in mg, die 1g Probe bei der Verseifung verbraucht) bestimmt und daraus die Esterzahl EZ ($EZ = VZ - SZ$) berechnet. Weiterhin wurden die Restgehalte an Dimethylterephthalat und p-Toluylsäuremethylester hochdruckflüssigkeitschromatographisch ermittelt. Das HPLC-Chromatogramm zeigte darüberhinaus das Vorhandensein einer Vielzahl nicht näher identifizierter Einzelkomponenten; es wurden mehr als 50 Peaks registriert. Eine Extraktion der Rückstände mit 20%iger Essigsäure bei 95 °C diente zur Bestimmung des Kobaltgehaltes (Katalysator) in den Rückstandsproben /27/. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Von allen drei Rückständen wurden IR-Spektren aufgenommen. Diese Spektren sind zusammen mit der Angabe der Bandenlagen und einer möglichen Bandenzuordnung in Abbildung 4 wiedergegeben. Die Spektren zeigen, daß der DMT-Rückstand, wie schon aus der Literatur bekannt ist (vgl. Abschnitt 1.1.2.1), aus einem Gemisch aromatischer Verbindungen besteht, die über Estergruppen verfügen. Daneben weisen aliphatische C-H-Banden auf die Existenz von Methylgruppen (z.B. in Methylestern oder direkt am aromatischen Ring) oder Methylenstrukturen (z.B. in Benzylbenzoatestern) hin. Ein Vergleich der bei den IR-Untersuchungen registrierten Banden mit in der Literatur beschriebenen charakteristischen Banden unterstreicht das Vorhandensein auch mehrkerniger aromatischer Strukturen.

Tabelle 2: Charakterisierung der Rückstandsproben R-I bis R-III

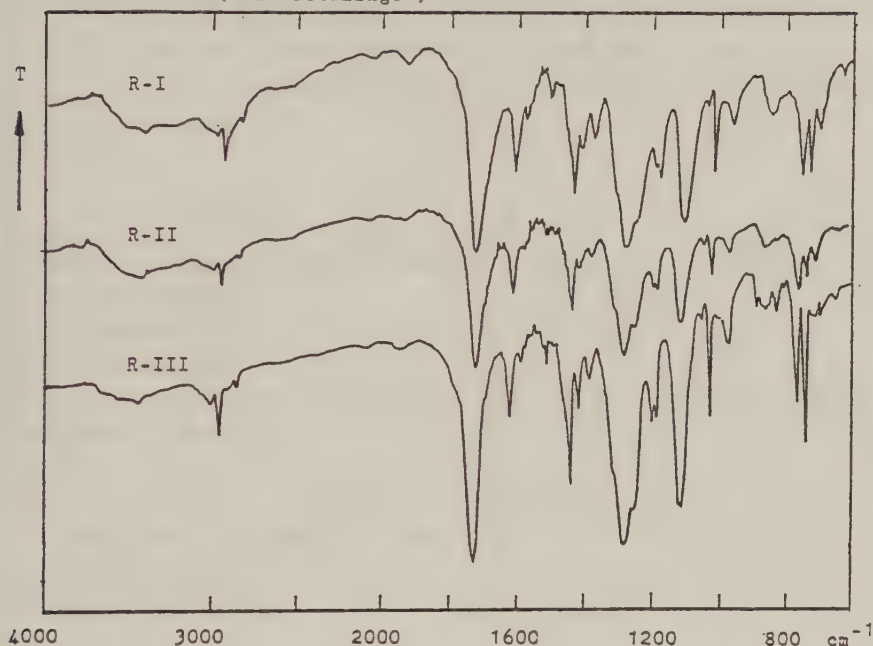
Eigenschaften	R-I	R-II	R-III
Farbe	braun-schwarz	hellbraun	braun-schwarz
Zustand bei 20°C	fest	zähflüssig	fest
Verseifungszahl VZ	450	485	410
Säurezahl SZ	47	16	50
Esterzahl EZ	403	469	360
Co-Gehalt Ma. %	0.35	0.26	0.39
DMT-Gehalt Ma. %	1.4	8.7	2.1
pTE-Gehalt Ma. %	-	0.2	-
Koks aus Dest. Ma. %	32	10	28

Anmerkung: - Verseifungs-, Säure-, Esterzahlen in mg KOH/gProbe
 - HPLC-Bedingung bei der DMT- und pTE-Bestimmung:
 unpolarer C₁₈-Kohlenwasserstoff auf Silikagel; 34°C;
 Eluent 47.7% Acetonitril, 8.3% Methanol, 43.9% Wasser,
 0.1% Phosphorsäure; Probe in Tetrahydrofuran-Methanol
 1:1; UV-Detektor
 - mit "Koks" wird der nach der Destillation der Rück-
 stände im Destillationskolben verbliebende koksartige
 Feststoff bezeichnet; Koksmenge bezogen auf eingesetz-
 ten Rückstand

Die Spektren unterscheiden sich nicht hinsichtlich der auf-
 tretenden Banden. Es treten allerdings Verschiebungen der
 Bandenintensitäten untereinander auf. So ändert sich das
 Verhältnis der Intensitäten der C=C-Ringschwingungen zu de-
 nen der C=O bzw. C-O-Valenzschwingungen beim Übergang vom
 Rückstand R-II zu den nachbehandelten Rückständen (R-I bzw.
 R-III) zugunsten der C=C-Ringschwingungen. Letzteres steht
 im Einklang mit den gefundenen Verseifungs- und Esterzahlen.

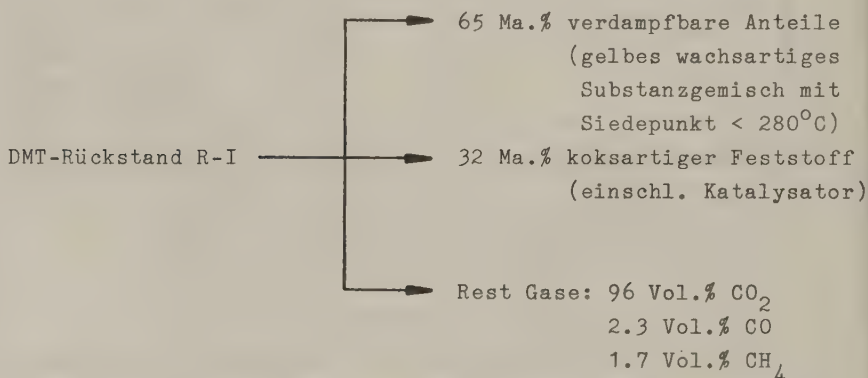
Zum thermischen Verhalten der verschiedenen Rückstände wur-
 den eingehende Destillations-, infrarotspektroskopische,
 differentialthermoanalytische und mikrokolorimetrische Un-
 tersuchungen durchgeführt. Eine Destillation im Wasser-
 strahlvakuum bis 450 °C zeigte, daß je nach eingesetztem
 Rückstand noch ein großer Teil verdampfbarer Substanzen ab-
 getrennt werden kann. Bei Temperaturen ab ca. 380 °C kommt
 es zu einer starken Gasentwicklung und einer Zersetzung des

Abbildung 4: IR-Spektren der Rückstände R-I, R-II und R-III
(KBr-Preßlinge)



Bandenlage/cm ⁻¹	Bandenzuordnung /75/	Bemerkung
3000	arom. C-H-Valenzschw.	
2950]	aliph. C-H-Valenzschw.	-CH ₃ ; -CH ₂
2840]		
2000-1800	arom. Ober-/Kombinat.schw.	
1725 vs	C=O-Valenzschw. Ester	Benzoat 1725 /72/
1685 sh	C=O-Valenzschw.	
1610]		Biphenyle 1600
1580]	arom. C=C-Ringschw.	1580
1505]		1500/73/
1430	asym. Def.schw. -CH ₃	CH ₃ -OC(=O)R /74/
1410		
1375	sym. Def.schw. -CH ₃	CH ₃ -OC(=O)R /74/
1310		
1275	C-O-Valenzschw.	Benzoat 1280 /72/
1245		
1190		
1175		
1110	C-O-Valenzschw.	(OCH ₂) /72/
1070-700	C-H-wagging Schw.	Biphenyle/Polyphenyle 1100-650 mehrere Banden /73/

Inhaltes des Destillationskolbens. Es bleibt ein koksartiger und spröder Feststoff zurück. Am Beispiel des im Mittelpunkt der späteren Untersuchungen zur katalytischen Spaltung stehenden Rückstandes R-I wird dies mengenmäßig verdeutlicht (Ma.% bezogen auf eingesetzten Rückstand):



Die bei den anderen Rückständen bei der Destillation anfallenden Mengen an koksartigen Feststoff wurden bereits in Tabelle 2 angegeben. Eine Entfernung des im Rückstand vorhandenen Katalysators aus der Oxidationsstufe des Katzschanverfahren hatte keinen Einfluß auf die beobachtete Bildung des koksartigen Feststoffes. Sowohl vom Destillat des Rückstandes R-I als auch von dem koksartigen Feststoff wurden IR-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 5 zusammen mit dem Spektrum des Ausgangsrückstandes wiedergegeben sind.

Über die schon bei der Behandlung der IR-Spektren der Rückstände beschriebenen Banden hinaus treten im IR-Spektrum des Destillates sowohl einige Banden deutlicher hervor als auch einige zusätzliche Banden auf, die folgendermaßen zugeordnet werden können:

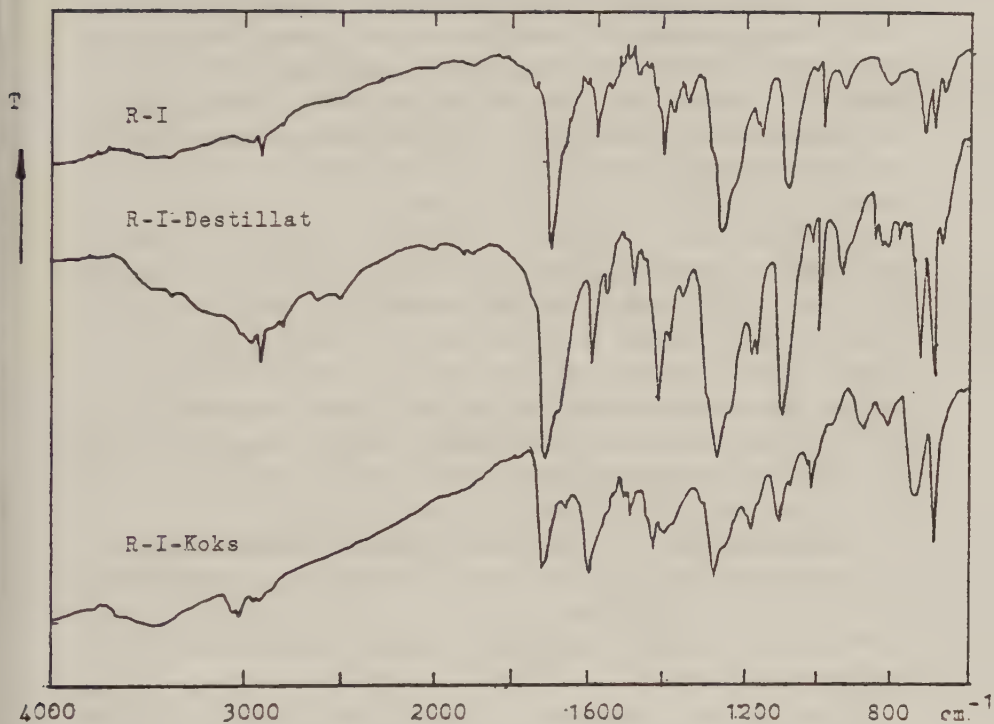


Abbildung 5: IR-Spektren des Rückstandes R-I, des R-I-Destillates und des koksartigen Feststoffes (KBr-Preßlinge)

2700-2500	cm ⁻¹	OH-Valenzschw. gebundener Säuren
1685 sh	cm ⁻¹	C=O-Valenzschw. Säuren /75/
1430	cm ⁻¹	C-O-Valenz/O-H-Deform.schw.
1245	cm ⁻¹	
940 sh	cm ⁻¹	OH-wagging-Schwingung

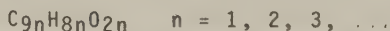
Diese Banden lassen auf die Existenz gebundener Carbonsäuren im Destillat schließen.

Im Spektrum des koksartigen Feststoffes stellt man einen deutlichen Rückgang der Intensitäten der C=O bzw. C-O-Valenzschwingungsbanden im Vergleich zu den Intensitäten der Banden der C=C-Ringschwingungen fest. Auch kommt es zu einer Intensitätszunahme der aromatischen C-H-Valenzschwingungsbanden gegenüber den aliphatischen C-H-Valenzschwingungsbanden. Darüberhinaus kommt es zu einer Veränderung der Bandenmuster im Bereich zwischen 1000-650 cm^{-1} .

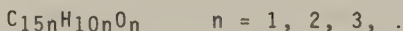
Zur genaueren Bestimmung des Zersetzungspunktes wurden Untersuchungen in einer DSC-Zelle (DuPont Instruments) und in einem Mikrokalorimeter (Setaram) durchgeführt. Es zeigte sich jeweils ein exothermer Effekt beim temperaturprogrammierten Aufheizen zwischen 380 und 400 °C bei allen drei Rückständen. Die genauen Temperaturen der Zersetzungspunkte hingen von der Aufheizgeschwindigkeit ab.

Mit dem Rückstand R-I wurden noch einige Zusatzuntersuchungen angestellt, auf die im folgenden näher eingegangen wird:

Elementaranalysen /76/ lieferten folgende Summenformeln für den Rückstand:



sowie für den bei der Destillation anfallenden koksartigen Feststoff



Weiterhin wurde eine naßchemische Trennung einzelner Substanzgruppen dieses Rückstandes versucht. Die Beschreibung des durchgeführten Trennungsganges ist in Abbildung A1 (Anhang) wiedergegeben. Dabei wurden folgende Anteile bestimmt:

3-4 Ma. %	freie Säuren
68-70 Ma %	verseifbare Anteile
6-7 Ma. %	unverseifbare Anteile

Die fehlenden etwas über 20 Ma.% sind neben Verlusten bei dem nur sehr schwer durchzuführenden Trennungsgang auch im Laufe der Aufarbeitung freigesetzte nicht quantitativ bestimmte Anteile an Methanol. Das erhaltene Ergebnis stimmt gut mit einer bereits früher durchgeführten Abschätzung /55/ überein.

Der Destillationsrückstand R-I stellt eine teerartige Masse dar, die bei ca. 40 °C klebrig dickflüssig wird und ab 100 °C eine pumpfähige Konsistenz annimmt.

Wichtig für die späteren Versuche war schließlich noch die Löslichkeit des Rückstandes. Er löst sich vollständig bei Raumtemperatur in Aceton, in Methyl- und Ethylestern der Ameisen- und Essigsäure sowie in Butylacetat. In Toluol, Benzol, Xylolen, Ethylbenzol, Dioxan und Tetralin löst er sich beim Erwärmen ebenfalls vollständig. Der koksartige Feststoff der Destillation ist in allen angewandten organischen Lösungsmitteln auch in der Hitze unlöslich.

Der Heizwert des Rückstandes R-I wurde zu 28700 kJ/kg bestimmt und liegt damit in der Größenordnung des Heizwertes von Steinkohle /77/:

	Heizwert in kJ/kg
Steinkohle	29300
Heizöl-schwer	41100
Petrolkoks	29300
DMT-Rückstand (R-I)	28700

3. DIE HETEROGEN KATALYSIERTE DAMPFPHASENSPALTUNG DES DMT-RÜCKSTANDES IM WIRBELSCHICHTREAKTOR

Zunächst wird die angewandte Untersuchungsmethodik behandelt. Nach der anschließenden Vorstellung der Versuchsanlage, der experimentellen Vorgehensweise sowie der benutzten Auswertungsverfahren wird auf die erhaltenen Ergebnisse eingegangen, die abschließend diskutiert werden.

3.1 Untersuchungsmethodik und experimentelle Bedingungen

Aufbauend auf bereits unter Atmosphärendruck in einem aus Glas gefertigten Laborwirbelschichtreaktor durchgeführten Untersuchungen /34,35,55/ und unter Anwendung des dort entwickelten Verfahrenskonzeptes einer direkten Eindüsung der Einsatzstoffe in flüssiger oder gelöster Form in die auf Reaktionstemperatur befindliche katalytisch wirksame Wirbelschicht wurde eine kontinuierlich zu betreibende Wirbelschichtapparatur aus Stahl konzipiert und errichtet, die unter Druck betrieben werden konnte. Ein besonderes verfahrenstechnisches Problem stellte eine möglichst fein verteilte Eindüsung des schwersiedenden Rückstandes in das Wirbelbett dar. Die sehr feine Verteilung des Rückstandes mit einer Düse ist Grundvoraussetzung für den reibungslosen Betrieb der Anlage, da nur so zum einen sehr kurze, zur Vermeidung thermischer Zersetzungsreaktionen des Rückstandes (vgl. Kapitel 2), bevor dieser mit dem Katalysator in Kontakt tritt, erforderliche Aufheizzeiten gewährleistet sind und zum anderen eine Verbackung der Katalysatorteilchen der Wirbelschicht durch größere noch flüssige Rückstandströpfchen verhindert werden kann. Somit war die Aufgabe von Voruntersuchungen die optimalen Bedingungen für die Verdüsung des Rückstandes in die Wirbelschicht zu ermitteln.

Die anschließenden Untersuchungen zur Durchführbarkeit der katalytischen Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht hatten zum Ziel, neben einer Festlegung geeigneter Reaktionsbedingungen auch Informationen über die bei der Rückstandsspaltung ablaufenden Reaktionen zu erhalten. Es wurde dazu wie folgt vorgegangen, wobei aufgrund der Literatúrauswertung und den durchgeführten Voruntersuchungen folgender Bereich der Versuchsbedingungen ausgewählt wurde:

- Reaktionstemperaturen:

Der Temperaturbereich reichte von 400 bis 500 °C

- Reaktionsdruck:

Die Spaltungsversuche wurden weitgehend bei Wasserstoffpartial- bzw. Gesamtdrücken von Atmosphärendruck bis 30 bar durchgeführt

- Anström- und Verdüsungsgas:

Als Anström- und Verdüsungsgas wurde außer bei einigen Versuchen mit der Modellsubstanz p-Toluylsäuremethylester Wasserstoff eingesetzt. Die Gasdurchsätze lagen je nach Reaktionsbedingungen zwischen 300 und 6000 Nl/h

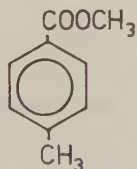
- Katalysatormenge:

Bei allen Versuchen befanden sich 400 g Katalysator im Reaktor

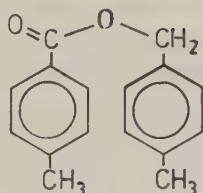
- Katalysatorbelastung:

Die Katalysatorbelastungen betrugen 0.04 bis 0.29 g Rückstand/g-Kat:h bzw. 0.22 bis 0.48 g Modellsubstanz/g-Kat:h.

Zunächst wurden Spaltungsversuche mit Modellsubstanzen, die für die Bestandteile des Rückstandes charakteristisch waren durchgeführt. Als Modellsubstanzen wurden p-Toluylsäuremethylester



und p-Toluylsäuretoluylester



eingesetzt. Einige physikalische Daten dieser beiden Ester sind in der Tabelle A3 im Anhang zusammengestellt. Diese Untersuchungen dienten einerseits dazu, die Versuchsanlage einzufahren, wobei besonderen Wert auf die vollständige Massenbilanzierung des gesamten Reaktionssystems gelegt wurde und andererseits frühere Untersuchungen /35/ mit diesen Modellsubstanzen (vgl. Abschnitt 1.1.3.2) bei Atmosphärendruck zu vervollständigen und zwar besonders im Hinblick auf die Anwendung von Wasserstoffpartialdrücken bis 30 bar und den unter diesen Bedingungen erzielbaren Produktverteilungen. Neben der rein thermischen wurde vor allem die katalytische Spaltung untersucht. Für diese und die anschließenden Versuchsreihen zur katalytischen Rückstandsspaltung wurde ein $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und ein $\text{MoO}_3\text{-CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator eingesetzt. Diese beiden Trägerkatalysatoren waren nach der in Tabelle A4 (Anhang) beschriebenen Weise dargestellt worden. Ihre Eigenschaften enthält Tabelle 3. Bei einem Versuch zur Rückstandsspaltung kam auch ein kommerzieller mit $\text{Pt}(0.1\%)$ -dotierter schwachsaurer Al_2O_3 -Trägerkatalysator (Kali-Chemie AG) zum Einsatz.

Bei den Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht wurde jeweils nur der Rückstand R-I eingesetzt. Diese Versuche wurden zunächst in der Weise durchgeführt, daß der Rückstand aufgeschmolzen und in flüssiger Form mit Hilfe der Düse fein verteilt in den Reaktor eindosiert, am Katalysator umgesetzt und die Produktverteilung ermittelt wurde. Aufgrund der großen experimentellen Probleme, die sich durch die starke Koksbildung bei Einsatz des reinen DMT-Rückstandes ergaben, mußte nach einer anderen Verfahrensführung gesucht werden, wobei am Konzept des direkten EindüSENS in die Wirbelschicht festgehalten werden sollte.

Tabelle 3: Eigenschaften der Wirbelschichtkatalysatoren

Katalysator	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	MoO ₃ -CoO/Al ₂ O ₃
Träger ¹⁾	γ -Al ₂ O ₃ (0.021% Na ₂ O, 1.1% SO ₄ , 0.033% Fe, 2.82% SiO ₂) ²⁾ ; Gewichtsverlust nach 1h bei 650°C: 20.8% ³⁾ ; Schüttgewicht: 0.91 g/ml; Oberfläche (1h bei 600°C): 317 m ² /g	
Gehalt an Metalloxid-Komponenten	22.7 Ma.% MoO ₃	16.8 Ma.% MoO ₃ 1.6 Ma.% CoO
Teilchendurchmesser	0.1 bis 0.16 mm	
BET-Oberfläche ⁴⁾	233.5 m ² /g	224 m ² /g
Porenvolumen ⁴⁾		
zwischen 1.5 und 50 nm	0.248 cm ³ /g	0.238 cm ³ /g
Oberfläche ⁴⁾		
zwischen 1.5 und 50 nm	182.7 m ² /g	163.6 m ² /g
mittlerer Porenradius ⁴⁾		
zwischen 1.5 und 50 nm	2.7 nm	2.9 nm
Schüttgewicht	0.96 g/ml	0.97 g/ml

- 1) Hersteller: Akzo Chemie

2) Bezug: wasserfrei

3) Bezug: feucht

4) Die Messungen in der Mikrowaage erfolgten jeweils nach sechzehnständigem Ausheizen bei 500°C im Vakuum

- Der Molybdän- und Kobaltgehalt der hergestellten Katalysatoren wurde naßchemisch durch komplexometrische Titration bestimmt.

- Die BET-Oberfläche, das Porenvolumen, die Porenoberfläche und die Porenradienverteilung zwischen 1.5 und 50 nm wurde mit Hilfe der Tieftemperaturstickstoffadsorption in einer Vakuummikrowaage ermittelt. Aus Volumen und Oberfläche der Poren läßt sich für den untersuchten Radienbereich ein mittlerer Porenradius berechnen:

$$\bar{r}_p = 2 V_p / O_p$$

Es boten sich zwei mögliche Verfahrenswege an:

1. die Durchführung der Rückstandsspaltung unterhalb des Zersetzungspunktes des Rückstandes von ca. 380 °C
2. Das Eindüsen in gelöster Form

Bei einer katalytischen Umsetzung des schwer verdampfbaren Rückstandes unterhalb von 380 °C war aufgrund von Voruntersuchungen mit Modellsubstanzen /35/ zu erwarten, daß die Umsätze der aromatischen Carbonsäureester bei Verwendung der beschriebenen Katalysatoren deutlich niedriger als bei Temperaturen oberhalb 400 °C liegen würden, und daß unter den Produkten hauptsächlich noch sauerstoffhaltige Zwischenprodukte (Säuren, Aldehyde) und nur in geringem Umfange die erwünschten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu finden sein dürften. Darüber hinaus liegt der Rückstand noch in flüssiger Form vor, was zu einer raschen Verklebung des Katalysators und den damit verbundenen Auswirkungen auf die Wirbelschichteigenschaften verbunden wäre.

Bei der zweiten Verfahrensvariante sollte der Rückstand in einem entsprechenden Lösungsmittel gelöst werden, wodurch einerseits die Möglichkeit einer fein verteilten Eindosierung in die Wirbelschicht aufgrund der schlagartigen Verdampfung des leicht siedenden Lösungsmittels und der damit verbundenen Volumenvergrößerung, was die mögliche Ausbildung größerer Koksteilchen im Reaktor verhindern würde, gegeben würde und andererseits durch die geringere Konzentration an Rückstand und die kurze Verweilzeit in der Düse die rein thermische Zersetzungsreaktion in der Düse zurückgedrängt werden kann, so daß ein reibungsloser Dauerbetrieb der Anlage ermöglicht wird. Bedingt durch das rasche Verdampfen eines niedrigsiedenden Lösungsmittels im Bereich der Düse dürfte zusätzlich ein Kühleffekt zu erreichen sein, so daß es möglich wird, den Düsenbereich auf einer Temperatur unterhalb des Zersetzungspunktes zu halten.

Für die weiteren Untersuchungen wurde der erfolgversprechendere Weg über das Eindosieren des Rückstandes in gelöster Form in die Wirbelschicht gewählt. Darüber hinaus wurde eine Prozeßführung in der Weise realisiert, daß jeweils auf eine Reaktionsphase eine Regenerationsphase folgt, wobei im Reaktor verbliebene Verkokungsrückstände in Gegenwart von Luft abgebrannt wurden, worauf sich dann wieder ein weiterer Reaktions- und Regenerationszyklus anschloß. Diese Vorgehensweise bedingte zunächst die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels für die Anwendung bei der Rückstandsspaltung. Neben einer guten Löslichkeit für den DMT-Rückstand (vgl. Kapitel 2) sollte ein geeignetes Lösungsmittel selbst möglichst kein Produkt der Rückstandsspaltung sein oder unter den Bedingungen der Spaltung sich zu einem solchen Produkt umwandeln, da nur so eine eindeutige Zuordnung der erhaltenen Produkte zum Ausgangsrückstand möglich war. Auf ihre Eignung als Lösungsmittel für den DMT-Rückstand wurden folgende Lösungsmittel untersucht und teilweise unter den Bedingungen der Rückstandsspaltung eingesetzt:

- o n-Butylacetat (Baker 98%)
- o Methylacetat (Merck 99%)
- o Ethylacetat (Fluka 99%)
- o Methylformiat (Baker 97%)
- o Ethylformiat (Riedel de Haen 95%)
- o Dioxan (Baker 99.9%)
- o Ethylbenzol (Merck 99%)

Als geeignet wurde n-Butylacetat ausgewählt und der gelöste Rückstand bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Wasserstoffpartialdrücken an den Katalysatoren umgesetzt und die Produktverteilungen bestimmt.

Die Untersuchungen zur Rückstandsspaltung wurden teilweise durch infrarotspektroskopische Zusatzuntersuchungen zur Bildung des koksartigen Feststoffes ergänzt.

3.2 Versuchsanlage und experimentelle Durchführung

In diesem Abschnitt wird die zur Durchführung der Spaltungsversuche verwendete Versuchsanlage beschrieben und die experimentelle Vorgehensweise vorgestellt sowie auf die angewandte Analytik näher eingegangen.

3.2.1 Die Versuchsanlage

Das Verfahrensfließbild der Wirbelschichtanlage ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Anlage ist für folgende Betriebsbedingungen ausgelegt:

- Wasserstoffpartial- bzw. Gesamtdrucke bis 35 bar
- Reaktionstemperaturen bis 600 °C
- Gasdurchsätze entsprechend den Erfordernissen der Wirbelschicht- und Verdünnungsverhältnisse (vgl. Abschnitt 3.4.1)
- Kreislaufbetrieb des Einsatz- und Produktgases
- Eindosierung an Einsatzstoff bis zu 1 l/h
- Katalysatorvolumina bis 600 ml

Die Versuchsanlage gliedert sich in die Teile

- Gas- und Flüssigkeitsversorgung
- Wirbelschichtreaktor
- Abscheidesystem
- Analytik
- Meß- und Regeltechnik

die nachfolgend im einzelnen beschrieben werden. (Die genaue Spezifikation der einzelnen Bestandteile findet sich in Tabelle A5 im Anhang). Auf die Analytik wird in Abschnitt 3.2.3 gesondert eingegangen.

3.2.1.1 Gas- und Flüssigkeitsversorgung

Die Versorgung der Apparatur mit Stickstoff als Inertgas und Wasserstoff erfolgt über Druckminderer aus Gasflaschenbatterien. Zum Abbrennen des Katalysators benötigte Luft wird aus einer zentralen Druckluftversorgung über das Ventil V5 entnommen. Stickstoff und Luft können wahlweise über das

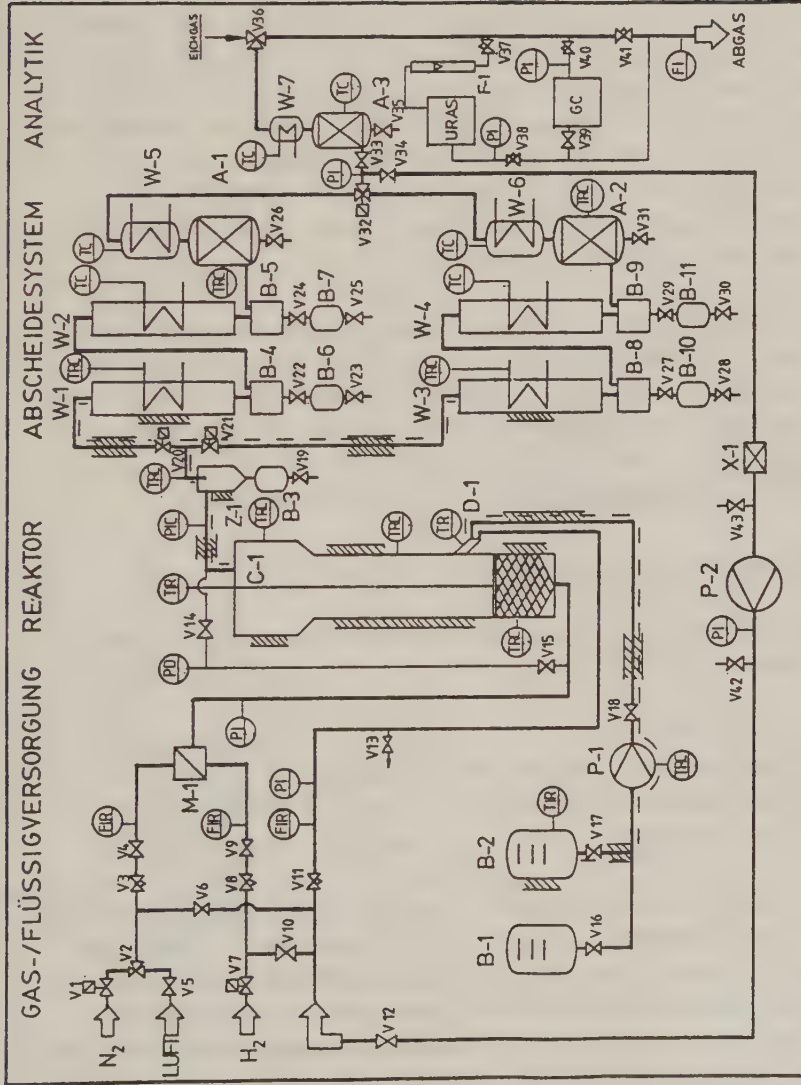


Abbildung 6: Fließschema der Wirbelschichtanlage

Dreiwegeventil V2 in die Anlage eintreten. Der Wasserstoff gelangt über das Sicherheitsmagnetventil V7 in die Apparatur. Außerdem steht noch rückgeführtes Prozeßgas bei Versuchen bei 30 bar zur Verfügung. Das Gas wird aufgeteilt zur Fluidisierung des Katalysators und zur Verdüsung des Rückstandes mit der Zweistoffdüse. Zur Einregelung des Volumenstromes passiert das Fluidisierungsgas zwei Massenströmungsmesser jeweils für Stickstoff bzw. Luft und einen Massenströmungsmesser für Wasserstoff und Kreislaufgas und gelangt über die Mischkammer M-1 zum Wirbelschichtreaktor C-1. Das Verdüsungsgas wird über einen Massenströmungsmesser für Stickstoff, Luft, Wasserstoff, Recyclegas dosiert und tritt mit Umgebungstemperatur in die Düse ein.

Im kalibrierten und thermostatisierbaren Vorratsgefäß B-2 wird der Rückstand in geschmolzenem oder gelöstem Zustand gespeichert. Behälter B-1 ist mit Lösungsmittel gefüllt, das zum Spülen der Düse benötigt wird. Mit der Dosierpumpe P-1 wird der Einsatzstoff zur Düse gefördert. Sowohl der Pumpenkopf als auch die Zuleitung zur Düse sind beheizbar.

3.2.1.2 Wirbelschichtreaktor

Der in Abbildung 7 dargestellte Wirbelschichtreaktor läßt sich unterteilen in:

- die Vorheizzone
- die Reaktionszone mit dem Verdüsungsteil
- den Reaktorkopf einschließlich eines Zyklons zur Feststoffabscheidung

Der aus einem auch bei hohen Temperaturen wasserstoffbeständigen Stahl gefertigte Reaktor ist in mehrere Segmente zerlegbar, die über Flansche oder Gewinde miteinander verbunden sind. Die Vorheizzone erstreckt sich vom unteren Ende des Reaktors bis zu der als Anströmboden dienenden Sintermetallfritte. Dieser Vorheizraum ist mit Metallfüllkörpern gefüllt und dient zur Erwärmung des Fluidisierungsgases auf annähernd Reaktionstemperatur. Dieser Reaktorteil ist mit dem Teil, in dem sich die Düse befindet, verschraubt und wird über eine

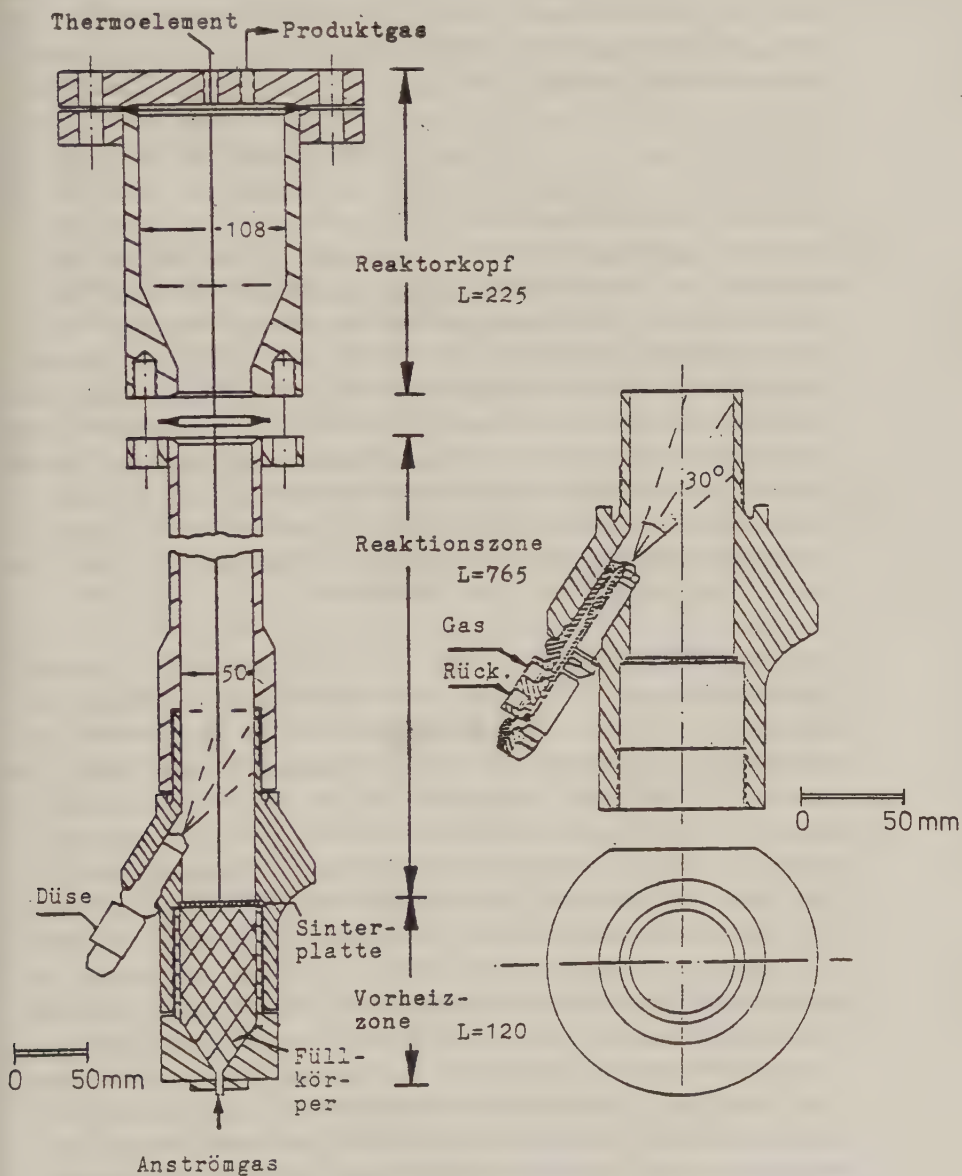


Abbildung 7: Reaktor und Verdüsungsteil

Cu-Dichtung abgedichtet. 5 cm oberhalb des Anströmbodens und 60° gegen ihn geneigt ragt die Düse seitlich in die Reaktionszone (Abbildung 7). Es handelt sich um eine kommerzielle Zweistoffdüse, die teilweise verändert wurde. Die beheizbare Zuleitung des flüssigen Einsatzstoffes ist über die untere Verschraubung mit der Düse verbunden. Zur Kühlung der Düse und damit zur Vermeidung vorzeitiger thermischer Zersetzungsreaktionen wird das Verdüsungsgas kalt am oberen Anschluß der Düse eingeleitet und durch den äußeren Ringspalt geführt. Die Bohrung des Flüssigkeitseinsatzes in der Mitte des Düsenkopfes beträgt 0.5 mm. Der sich ausbildende kreisförmige Verdüsungskegel breitet sich je nach Gasdurchsatz und Luftklappenstellung 15 bis 30° aus. Die Schräglage der Düse wurde gewählt, da Voruntersuchungen gezeigt hatten, daß bei horizontaler Eindüsung in die Wirbelschicht noch flüssiger Rückstand an die gegenüberliegende Seite des relativ schmalen Reaktors geschleudert wurde und sich dort als fester koksartiger Feststoff ablagerte.

Die eigentliche Reaktionszone, d.h. der Bereich der Wirbelschicht, erstreckte sich bei der eingesetzten Katalysatormasse von 400 g bis in eine Höhe von ca. 25 cm oberhalb des Anströmbodens. Es schließt sich die gegenüber dem restlichen Reaktor verbreiterte Absetzzone an. In diesem Reaktorkopf befindet sich auch die Austrittsöffnung für das Produktgas sowie das Gewinde für eine einschraubbare Thermoelementhülle, über die mit Hilfe eines Thermoelementes die Bestimmung der Reaktionstemperatur und die Aufnahme des Temperaturprofils im Reaktor möglich ist. Nach Entfernung der Thermoelementhülle kann durch diese Öffnung im Reaktordeckel der Katalysator eingefüllt oder mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe über eine Saugflasche aus dem Reaktor entfernt werden. Über am Eingang und am Ausgang des Reaktors angeschlossene Druckmeßstellen eines U-Rohrmanometer wird der Differenzdruck ermittelt, der neben dem Temperaturprofil den Zustand der Wirbelschicht charakterisiert. Der gesamte Reaktor wird mit vier elektrischen Heizleitern von je 2 m Länge und einer Heizleistung von je 800 Watt abschnittsweise beheizt. Zur Isolierung des Reaktors dienen neben Mineralwolle und Asbest

zwei der Form des Reaktors angepaßte Formstücke aus Caposil, die gewährleisten, daß die äußere Reaktorverkleidung keine höhere Temperatur als 60 °C über Raumtemperatur erreicht.

3.2.1.3 Abscheidesystem

Das den Reaktor verlassende Produktgas wird in einem Zyklon Z-1 von mitgerissenen Feststoffteilchen befreit und der abgeschiedene Katalysator im Auffanggefäß B-3 gesammelt. Hinter dem Zyklon verzweigt sich die Produktleitung in zwei jeweils über Magnetventile zuschaltbare Leitungen zu den Kondensatoren und Gaswäschern. Die vier Kondensatoren W-1 bis W-4 sind als jeweils 1 m lange senkrecht angeordnete Rohre mit einem Kühlmantel ausgebildet. Der Mantelraum wird von bei 0 °C thermostatisierten Isopropanol durchströmt. Die kondensierten Produkte werden in den Auffangbehältern B-4/5 bzw. B-8/9 gesammelt und über die Probenahmezyylinder B-6/7 bzw. B-10/11 dem System entnommen.

Das Produktgas strömt dann durch die beiden mit Raschigringen gefüllten Gaswäscher A-1 bzw. A-2. Als Waschflüssigkeit dient mit Isopropanol als Kühlmittel über die wärmeaustauschende Rohrwand auf -40 °C gehaltenes Aceton. Auf den Wäschern befinden sich ebenfalls mit Isopropanol gekühlte Kondensatoren W-5 bzw. W-6. Zur Entleerung der Kondensatoren W-1 bis W-4 und der Wäscher A-1/2 können die Produktströme jeweils in einem der parallel verlaufenden Abscheidesysteme mit Hilfe von Magnetventilen unterbrochen werden.

Das noch die nicht verflüssigbaren oder auswaschbaren Permanentgase enthaltene Restgas gelangt dann zum Druckhalteventil V33, mit dem der Betriebsdruck im System eingestellt wird. Das Gas wird über V33 entspannt und nach Passieren eines weiteren mit Aceton gefüllten Wäschers A-3 mit dem Kondensator W-7 zur Analytik geleitet, die aus zwei Gaschromatographen und einem zur kontinuierlichen CH₄-Analyse dienenden IR-Gasanalysator (URAS) besteht. Bei Versuchen unter 30 bar kann das Restgas vor dem Ventil V33 von einem Membrankompressor P-2 angesaugt und erneut der Gasversorgung

zugeführt werden. Auf diese Weise ist eine Einsparung der bei einem Druck von 30 bar sehr großen zur Fluidisierung und Verdüsung benötigten Wasserstoffmenge möglich.

3.2.1.4 Meß- und Regeltechnik

Die Steuerung der Anlage und die Registrierung der Prozeßdaten sowie die Analyse der Produkte erfolgt aus Sicherheitsgründen getrennt von dem unter Wasserstoffdruck und hoher Temperatur stehenden Reaktionsteil der Anlage. Diese Anordnung bedingt das Vorhandensein zahlreicher Temperatur- und Druckmeßstellen in der gesamten Anlage und deren Übertragung auf die außerhalb des Anlagenbereiches aus Sicherheitsgründen installierte Schaltwarte. Darüber hinaus muß es möglich sein, sämtliche Regelaufgaben sowie gegebenenfalls ein rasches Abstellen der Apparatur zu gewährleisten, ohne den Versuchsraum betreten zu müssen.

Für die Massenbilanzierung ist es wichtig, neben dem Einsatz an Rückstand kontinuierlich die Durchflußmenge, Temperatur und Druck des Wirbel-, Verdüungs-, Kreislauf- und Abgases zu registrieren.

Ferner werden ständig gemessen:

- die Temperatur der Wirbelschicht, der Vorheizung, des Reaktorkopfes, des Pumpenkopfes der Dosierpumpe P-1, der Kondensatoren und der Wäscher. Die Temperaturen an den einzelnen Meßstellen werden kontinuierlich über einen Mehrfachpunktdrucker abgefragt.
- der Druck in der Zuleitung zur Wirbelschicht und zur Düse, hinter dem Reaktor, hinter dem Abscheidesystem, am Membrankompressor und der Differenzdruck über den Wirbelschichtreaktor.
- die Methankonzentration im Abgas über das URAS-Gerät.

Zur Temperaturregelung werden 2-Punktregler verwendet. Die Regelung des Druckes erfolgt ebenfalls von der Schaltwarte aus. Mit Hilfe eines auf der Schalttafel wiedergegebenen Fließschemas der Anlage kann über Leuchtdioden jederzeit

kontrolliert werden, welche Gasströme durch welche Rohrleitungen geleitet werden. Auch der Schaltzustand der Magnetventile wird angezeigt.

Die wichtigsten Prozeßdaten werden mit einem Mikrocomputer überwacht. Bei Überschreitung gewisser, dem Rechner vorgegebener Temperaturgrenzwerte wird ein Alarmsignal gegeben und der Wasserstoffzufluß zur Apparatur über ein Magnetventil V7 unterbrochen und über ein weiteres Magnetventil V1 Stickstoff in das System geleitet. Diese Schritte werden auch bei Überschreitung und Unterschreitung eines bestimmten Druckes mit Hilfe eines Grenzwertmanometers PIC ausgelöst. Weitere Sicherheitsmaßnahme ist ein Überströmventil V13 in der Gaszuleitung der Düse.

3.2.2 Versuchsablauf

Die abgewogenen und in den Wirbelschichtreaktor eingefüllten Katalysatoren wurden zunächst 16 Stunden mit Luft bei 500 °C durchströmt, um gegebenenfalls Verkokungsrückstände vorangegangener Versuche abzubrennen. Danach wurde die gesamte Apparatur mit Stickstoff gespült. Hatten sich die gewünschten Temperaturen im Reaktor und in den Zu- und Ableitungen eingestellt, wurden der Druck und die Volumenströme eingeregelt. Bei Versuchen bei 30 bar wurde nach Erreichen dieses Druckes der Membrankompressor P-2 in Betrieb gesetzt. Die Wäscher waren bereits mit Aceton gefüllt und zusammen mit den Kondensatoren mit Hilfe eines Kryostaten auf die gewünschten Temperaturen heruntergekühlt. Über die Gasuhr FI wurden der Gesamtgasdurchsatz kontrolliert, um Undichtigkeiten festzustellen. Nach ca. 15 Minuten wurde der Stickstoff durch Einleiten von Wasserstoff verdrängt und die Temperaturen, der Druck und die Volumenströme, falls erforderlich, nachgeregelt und über die gesamte Reaktionszeit konstant gehalten. Anschließend wurde der Füllstand im mit Einsatzstoff gefüllten Behälter B-2 notiert und die Kolbendosierpumpe P-1 in Betrieb genommen. Als Beginn der Reaktionsphase wurde der Zeitpunkt definiert, an dem der Rückstand die Düse erreichte. Von nun an wurde der Verlauf des Methangehaltes im Abgas mit der Zeit kontrolliert. Während eines Versuches

wurde die Gasphase in regelmäßigen Zeitabständen gaschromatographisch auf Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe analysiert und gleichzeitig der Abgasstrom über die Gasuhr bestimmt. Am Ende der Reaktionsphase wurde die Dosierpumpe abgestellt und der Flüssigkeitsstand im Vorratsgefäß notiert. Wasserstoff wurde noch solange durch den Reaktor geleitet bis die Methankonzentration im Abgas auf null abgesunken war, so daß angenommen werden konnte, daß die Reaktionsprodukte aus dem Reaktor durch das nachströmende Gas verdrängt waren. Anschließend wurde wieder die gesamte Apparatur mit Stickstoff gespült und gegebenenfalls der Druck im System auf Atmosphärendruck gesenkt sowie der Kompressor abgestellt. Währenddessen wurden die Abscheider und Wäscher entleert und der Inhalt gesammelt.

Die Aufarbeitung der flüssig oder gelöst anfallenden Produkte geschah folgendermaßen: Die Produkte aus den Abscheidern und Wäschern wurden vereinigt und die Gesamtflüssigkeitsmenge bestimmt. Von ihr wurden Teilmengen abgenommen und gewogen. Eine Probe wurde zur Säurebestimmung mit 0.1n NaOH titriert. Die anderen Proben wurden mit n-Heptan als innerem Standard versetzt und soweit verdünnt, bis sie in den Konzentrationen Eichlösungen entsprachen und gaschromatographisch analysiert

Abweichend von dem hier vorgestellten Grundkonzept der Versuchsdurchführung wurde in einigen Meßreihen eine Modifizierung des Versuchsablaufes vorgenommen, auf die aber bei Vorstellung der jeweiligen experimentellen Bedingungen näher eingegangen wird.

3.2.3. Analytik

Aufgrund der bisher bekannten Zusammensetzung des DMT-Rückstandes war bei seiner katalytischen Spaltung mit einer Vielzahl von Produkten zu rechnen. Neben Kohlenwasserstoffen waren auch sauerstoffhaltige Substanzen zu erwarten, die sowohl in gasförmiger als auch in flüssiger bzw. gelöster Form anfallen. Unter Zugrundelegung der Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit, den DMT-Rückstand in möglichst einker-

nige aromatische Kohlenwasserstoffe umzuwandeln, wurden folgende Produkte der katalytischen Spaltung des Rückstandes und der eingesetzten Modellsubstanzen (pTE, pTMBE) gaschromatographisch erfaßt: Methan, C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, -dioxid, BTX-Aromaten, Trimethylbenzole, p-Toluylaldehyd, p-Toluylsäuremethylester, p-Toluylsäuretolylester, Biphenyl und aromatische Carbonsäuren. Die Analysenbedingungen, Reaktionszeiten und die stoffspezifischen Korrekturfaktoren sind für die verschiedenen Trennprobleme in den Tabellen 4 und 5 dargestellt.

Die gasförmigen Produkte wurden qualitativ und quantitativ während des Versuches direkt aus dem Abgas mit Hilfe zweier Gaschromatographen bestimmt. Auf einem Gaschromatographen (Perkin-Elmer F22) mit Flammenionisationsdetektor (FID) wurden die C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffkonzentrationen ermittelt. Die restlichen im Abgas vorkommenden Produktgase -Kohlenmonoxid, -dioxid - wurden auf einem zweiten Gaschromatographen (Intersmat) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), der zwei abwechselnd betriebene Trennsäulen enthielt, analysiert:

- Kohlenmonoxid auf einer Molsieb 5A-Säule
- Kohlendioxid auf einer Chromosorb 102-Säule.

Die WLD-Analysen auf beiden Säulen erfaßten auch Methan und im Falle der Chromosorb 102-Säule auch die C₂-Kohlenwasserstoffe, so daß ein Vergleich mit den Ergebnissen des anderen Gaschromatographen und mit dem ebenfalls die Methankonzentration bestimmenden URAS möglich war. Die in großem Überschuß im Abgas vorhandenen Fluidisierungs- und Verdüsungsgase Wasserstoff oder Stickstoff wurden gaschromatographisch nicht quantitativ erfaßt, da sie in einem Konzentrationsbereich außerhalb des linearen Bereiches des Detektors auftraten. Vor jedem Versuch wurde eine Absoluteichung für Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit Hilfe eines Gasgemisches bekannter Zusammensetzung vorgenommen.

Tabelle 4: Analysenbedingungen, Retentionszeiten und Korrekturfaktoren für die gaschromatographische Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte
 -Korrekturfaktoren bezogen auf 1) Methan 2) CO 3) CO₂

Nr.	Trennsäule	Analysenbedingungen	Detektor	Substanz	ca. t _R /min	f
1	Porapak Q 100/120 mesh Länge: 2 m ϕ : 1/8"	40 ml N ₂ /min 4 min isotherm 50°C, dann 15°C/min bis 150°C 1 ml Probeschleife Injektor: 200°C Detektor: 250°C	FID	Methan Äthen Äthan Propen Propan C ₄ -KW	0.56 1.70 2.25 7.32 7.93 10.56	1.00 0.95 ¹⁾ 1.00 ¹⁾ 0.94 ¹⁾ 0.99 ¹⁾ 0.94 ¹⁾
2	Molekularsieb 5A 60/80 mesh Länge: 1 m ϕ : 1/8"	40 ml He/h isotherm 30°C 1 ml Probeschleife 275 mA	WLD	Methan CO	1.53 3.92	1.18 ²⁾ 1.00
3	Chromosorb 102 80/100 mesh Länge: 2 m ϕ : 1/8"	30 ml He/min isotherm 30°C 1 ml Probeschleife 275 mA	WLD	Methan CO ₂ Äthen Äthan	0.70 1.00 1.82 2.48	1.17 ³⁾ 1.00 1.00 ³⁾ 0.94 ³⁾

Tabelle 5: Analysenbedingungen, Retentionszeiten und Korrekturfaktoren für die gaschromatographische Analyse der in der Produktlösung enthaltenen Reaktionsprodukte

-Korrekturfaktoren bezogen auf 1) n-Heptan; Biphenyl-Bestimmung siehe Tabelle 11-

Nr.	Trennsäule	Analysenbedingungen	Detektor	Substanz	ca. t_R /min	f
1	33 Ma.% Silicon DC 200/Chromo- sorb W-AW 80/100 mesh Länge: 2 m ø : 1/8"	40 ml N ₂ /min 4 min isotherm 50°C, dann 15°C/min bis 250°C 0.1 µl Probenmenge Injektor: 250°C Detektor: 250°C	FID	Benzol n-Heptan Toluol p-/m-Xylol o-Xylol 1.3.5 TMB 1.2.4 TMB 1.2.3 TMB pTA pTE pTMBE C-KV BuAc	2.35 4.06 4.55 7.48 7.94 9.26 9.72 10.14 10.85 12.42 24.70 ⁺ 0.55 7.05	0.89 ¹⁾ 1.00 0.93 ¹⁾ 0.96 ¹⁾ 0.98 ¹⁾ 1.02 ¹⁾ 1.03 ¹⁾ 1.02 ¹⁾ 1.28 ¹⁾ 1.37 ¹⁾ 1.00 0.92 ¹⁾ 1.82 ¹⁾
2	5% Benton 34 + 5% Di-n-decyl- phthalat/Cromo- sorb W-AW 80/100 mesh Länge: 4 m ø : 1/8"	40 ml N ₂ /min 75°C isotherm 0.2 µl Probenmenge Injektor: 200°C Detektor: 250°C	FID	Ethylbenzol p-Xylol m-Xylol o-Xylol	18.40 9.05 9.90 11.10	0.97 1.00 0.96 0.98

+) bei 4 min isotherm 50°C,
dann 10°C/min bis 250°C

Die in den Kondensatoren und Wäschern anfallenden Reaktionsprodukte wurden nach Versuchsende auf einem mit einem Flammenionisationsdetektor versehenen Gaschromatographen (Perkin-Elmer F22) unter Anwendung zweier Trennsäulen analysiert. Auf einer Silicon DC200-Säule konnten die BTX-Aromaten, Trimethylbenzole, p-Toluylaldehyd, p-Toluylsäuremethylester, Dimethylbenzoesäuremethylester und p-Toluylsäuretoluylester getrennt werden. Die Korrekturfaktoren bezogen auf n-Heptan wurden für die BTX-Aromaten, Trimethylbenzole, p-Toluylaldehyd und p-Toluylsäuremethylester anhand von Eichmischungen bestimmt. Alle anderen registrierten Substanzen erhielten den Korrekturfaktor 1.

Auf der Silicon DC200-Trennsäule ließen sich die Xyloliso-
meren nicht zufriedenstellend trennen. Die Trennung wurde deshalb unter den in Tabelle 5 wiedergegebenen Analysenbedingungen auf einer Benton 34-Trennsäule durchgeführt. Die Bestimmung von Biphenyl konnte auf der Silicon DC200-Säule nicht befriedigend erfolgen, da der Biphenylpeak von anderen Peaks überlagert wurde. Deshalb wurde der Anteil von Biphenyl unter den Produkten auf einer OV-101 Kapillarsäule bestimmt. Die Analysenbedingungen für diese Säule werden in Abschnitt 4.4 in Zusammenhang mit den Versuchen in flüssiger Phase näher behandelt.

Der Gehalt an Carbonsäuren, bei der pTE-Spaltung trat beispielsweise p-Toluylsäure auf, wurde durch potentiometrische Titration einer Probe der Produktlösung mit 0.1n NaOH bestimmt. Bei den Versuchen mit pTE wurde davon ausgegangen, daß nur p-Toluylsäure vorliegt. Bei den Rückstandsspaltungsversuchen war nur eine Gesamtbestimmung aller entstehender Säuren möglich. Der Anteil der aromatischen Carbonsäuren unter den Produkten war bei den gewählten Reaktionsbedingungen stets sehr gering.

3.3. Auswertung

Die für die Auswertung der Meßergebnisse wichtigen Zusammenhänge und quantitativen Beziehungen werden erläutert und eine Abschätzung für den Fehler bei der Bestimmung einiger Prozeßparameter und der aus Meßwerten abgeleiteten Werte für den Umsatz, die Ausbeute und Selektivität vorgenommen.

3.3.1 Bestimmung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität sowie Bilanzierung

Die Konzentrationen in Volumenprozent an Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid errechneten sich nach:

$$C_i = \frac{F_i}{F_{i,Eich.}} \cdot C_{i,Eichgem.} \quad [\text{Vol.}\%] \quad (3-1)$$

- i : Methan, Kohlendioxid, -monoxid
 F_i : Peakfläche für Komponente i
 $F_{i,Eich.}$: Peakfläche für i bei der Eichung
 $C_{i,Eichgem.}$: Volumenprozent von i im Eichgas

Für die anderen gasförmigen Komponenten $j = C_2$ - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe wurden relativ zu Methan als Bezugssubstanz Korrekturfaktoren bestimmt. Die Konzentrationen in Volumenprozent ergaben sich nach:

$$C_j = \frac{f_j \cdot F_j \cdot M_{CH_4}}{F_{CH_4,Eich.} \cdot M_j} \cdot C_{CH_4,Eichgem.} \quad [\text{Vol.}\%] \quad (3-2)$$

j	: C ₂ - bis C ₄ -Kohlenwasserstoffe
f _j	: Korrekturfaktor der Komponente j
F _j	: Peakfläche Komponente j
F _{CH₄, Eich.}	: Fläche von Methan bei der Eichung
C _{CH₄, Eichgem.}	: Volumenprozent an Methan im Eichgemisch
M _j , M _{CH₄}	: Molmasse von j bzw. von Methan

Aufgrund der Kenntnis des Gesamtabgasvolumenstromes $\dot{V}_{\text{Abgas}}$ konnte dann die Menge $m_{k,g}$ der einzelnen Komponenten ermittelt werden:

$$m_{k,g} = \frac{p}{R \cdot T} \cdot M_k \cdot \frac{C_k}{100} \cdot \dot{V}_{\text{Abgas}} \quad [g] \quad (3-3)$$

k	: CH ₄ , CO, CO ₂ , C ₂ - bis C ₄ -Kohlenwasserstoffe
M _k	: Molmasse von k
C _k	: Konzentration von k in Volumenprozent

Bei der Analyse der Produktlösung ergab sich die Menge der Komponente p aus den Chromatogrammen nach:

$$m_{p,fl} = \frac{f_p \cdot F_p \cdot g_{nC7}}{F_{nC7} \cdot g_{FP}} \cdot G_{FP} \quad [g] \quad (3-4)$$

hierin sind:

m _{p,fl}	: Menge der Komponente p	[g]
f _p	: Korrekturfaktor von p bezogen auf n-Heptan	
F _p	: Peakfläche von p	

g_{nC7} : Menge an zugesetztem Standard n-Heptan [g]
 F_{nC7} : Peakfläche des inneren Standards n-Heptan
 g_{FP} : Teilmenge der Gesamtflüssigkeitsmenge [g]
 G_{FP} : Gesamtflüssigkeitsmenge [g]

Die auf die Menge an Einsatzstoff bezogene Produktausbeute in Ma.% wurde dann definiert als

$$A_{m,p} = \frac{m_p}{m_E} \cdot 100 \quad [\text{Ma.\%}] \quad (3-5)$$

dabei sind:

m_p : Menge des Produktes p [g]
 m_E : Menge an Einsatzstoff [g]

Bei den Versuchen mit in n-Butylacetat gelöstem Rückstand wurde sowohl die auf die Einsatzmenge an DMT-Rückstand bezogene Produktausbeute A_p (Ma.%) als auch die auf die Gesamteinsatzmenge an Lösungsmittel und DMT-Rückstand bezogene Produktausbeute A_E (Ma%) bestimmt.

Bei den Versuchen mit den Modellsubstanzen wurde die molaren Produktausbeute bezogen auf die eingesetzten Kohlenstoffatome berechnet. Sie ist definiert als:

$$A_{n,p} = \frac{n_p \cdot z_p}{n_E \cdot z_E} \cdot 100 \quad [\text{C-Atom\%}] \quad (3-6)$$

darin bedeutet:

n_p : Mole an Produkt p
 n_E : Mole an eingesetztem Einsatzstoff
 z : Zahl der C-Atome im Molekül

Der Umsatz an Einsatzstoff wurde nach der üblichen Beziehung bestimmt:

$$U = \frac{n_E^o - n_E}{n_E^o} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3-7)$$

n_E : Mole an Einsatzstoff am Rektorausgang

Die Selektivitäten ergaben sich nach:

$$S_p = \frac{A_{n,p}}{U} \cdot 100 \quad [\text{C-Atom}\%] \quad (3-8)$$

Aus der Summe der Ausbeuten $A_{n,p}$ der Reaktionsprodukte wurde die Kohlenstoffbilanz ΣC aufgestellt.

Bei den Versuchen mit reinem und mit gelöstem Rückstand wurde eine Massenbilanzierung über die Summierung der Ausbeuten ΣA_E bzw. ΣA_p vorgenommen.

3.3.2 Fehlerbetrachtung

Hat eine Größe h eine funktionelle Abhängigkeit der Form

$$h = f(x, y, \dots)$$

von den Meßgrößen oder Betriebsvariablen $x, y, \dots$, so gilt näherungsweise für die Standardabweichung von h :

$$s_h \approx \sqrt{\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 s_x^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)^2 s_y^2 + \dots} \quad (3-9)$$

wobei s_x , s_y , ... die Standardabweichungen der Betriebsvariablen sind /78/. Anstelle der einzelnen Standardabweichungen können auch zur Abschätzung des Fehlers der abgeleiteten Größen die mittleren Abweichungen Δx , Δy , ... (Fehlergrenzen) eingesetzt werden. Den relativen Fehler erhält man, indem man s_h bzw. Δh auf die Größe h bezieht.

Bei den in der Wirbelschicht durchgeführten Spaltungsversuchen sind die wichtigsten aus Betriebs- und Meßgrößen abgeleiteten Werte:

- Umsätze
- Ausbeuten
- Selektivitäten

Die Werte für Umsatz, Ausbeute und Selektivität stützen sich auf die gaschromatographisch ermittelten Mengen der einzelnen Produkte und die durch Ablesung am Vorratsgefäß B-2 bestimmten Mengen an Einsatzstoff.

Der Fehler für die Bestimmung der eindosierten Einsatzstoffmenge beträgt etwa $\pm 4\%$. Für die Ermittlung der gebildeten Menge einzelner Flüssigprodukte läßt sich der Fehler unter Berücksichtigung der Fehler der Peakflächenbestimmung von $\pm 3\%$, der Probennahme $\pm 1\%$, der Einwaage an innerem Standard $\pm 1\%$ sowie aus dem Fehler der Korrekturfaktorbestimmung von $\pm 5\%$ zu $\pm 7\%$ bestimmen. Die potentiometrische Bestimmung der Säuremenge in der Produktlösung ist mit einem Fehler von $\pm 2\%$ behaftet. Fehlerquellen bei der gaschromatographischen Ermittlung der gebildeten Menge an gasförmigen Produkten sind neben der Peakflächenbestimmung mit einem Fehler von $\pm 3\%$, die Volumenstrommessung mit der Gasuhr $\pm 1\%$ und die Ei-

chungen mit $\pm 1\%$, so daß ein Gesamtfehler von ca. 5% für die Methan-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidbestimmung sowie von 7% für die C₂- bis C₄-Kohlenwasserstoffbestimmung anzusetzen ist.

Für die Umsatzbestimmung ergibt sich somit ein Gesamtfehler von ca. 9%. Die Fehler für die Ausbeute- bzw. Selektivitätsbestimmungen müssen mit 8% bzw. 12% bei den Flüssigprodukten, mit bis zu 9% bzw. 13% bei den gasförmigen Produkten und zu 5% bzw. 10% bei der Säurebestimmung angesetzt werden.

Die wichtigsten Betriebsparameter waren neben der Einsatzmenge die Reaktionstemperatur, der Wasserstoffpartialdruck, die Eingangsvolumenströme sowie die Katalysatormenge, deren Fehler in Tabelle 6 zusammengestellt sind:

Tabelle 6: Fehler wichtiger Betriebsparameter

Betriebsparameter	Fehler
Einsatzmenge	$\pm 4\%$
Reaktionstemperatur	$\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bei 400-500 $^{\circ}\text{C}$)
Wasserstoffpartialdruck	$\pm 0.2\text{ bar}$ (bei Kompressoreinsatz $\pm 1\text{ bar}$)
Volumenstrommessung	$\pm 2\%$
Katalysatormasse	$\pm 5\text{ g}$

3.4 Experimentelle Ergebnisse

Es wird zunächst auf die Ergebnisse der Voruntersuchungen zum hydrodynamischen Verhalten der Wirbelschicht und zu den Verdünnungsbedingungen eingegangen. Dann werden die Ergebnisse der Untersuchungen mit den Modellsubstanzen behandelt, bevor die Ergebnisse der Versuche zur katalytischen Spaltung des unverdünnten und des gelösten Rückstandes beschrieben werden.

3.4.1 Voruntersuchungen

In den Voruntersuchungen wurde überprüft, inwieweit sich die an die Anlage gestellten Anforderungen hinsichtlich der Realisierung gewünschter Betriebsbedingungen und Betriebszustände erfüllen lassen. Dabei richtete sich das Interesse zuerst auf den Wirbelschichtreaktor und hier besonders auf das strömungsmechanische Verhalten der Wirbelschicht und die Verdünnungseigenschaften der installierten Zweistoffdüse.

3.4.1.1 Verhalten der Wirbelschicht

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren sind die Lockerungspunkte bei Raumtemperatur mit Stickstoff als Wirbelgas gemessen worden. Dazu diente ein Glasrohr, in das als Wirbelboden eine Glasfritte eingesetzt war. Die Änderung des Druckabfalles wurde in Abhängigkeit von der durchgesetzten Stickstoffmenge gemessen. In Abbildung 8 ist exemplarisch für den $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator eine Druckabfallkurve dargestellt.

Bei den Messungen wurde stets von hohen zu niedrigen Gasgeschwindigkeiten gemessen. Das verwendete Glasrohr hatte die gleichen Dimensionen wie der Originalreaktor, allerdings keine seitlich installierte Düse. Ziel dieser Messungen war festzustellen, welche Gasdurchsätze zur Aufrechterhaltung der Wirbelschicht erforderlich waren. Bei beiden Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren wurden die benötigten Gasdurchsätze unter der Standardbedingung ($d_p = 0.1\text{-}0.16\text{ mm}$, $d_{ws} = 5\text{ cm}$, Wirbelgas N_2 , $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 756\text{ Torr}$) experimentell zu ca.

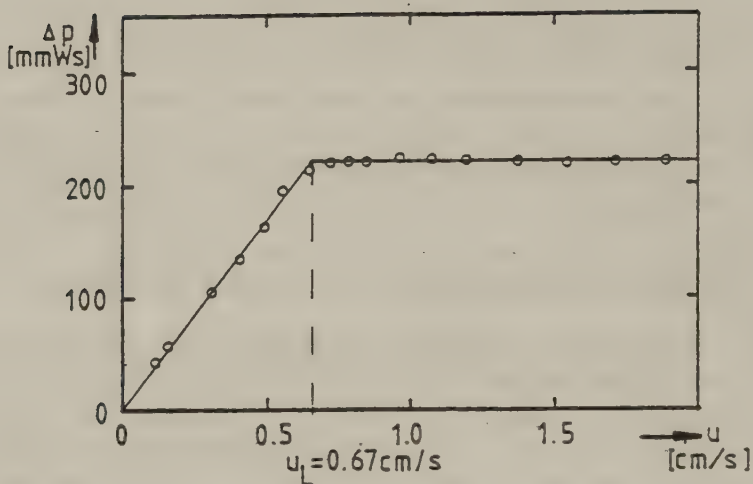


Abbildung 8: Druckabfall an der $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorschüttung ($d_p = 0.1-0.16$ mm, N_2 , 293 K, 756 Torr)

50 l/h bestimmt. Da die Lockerungsgeschwindigkeit u_L nur über die Zähigkeit des Wirbelgases temperaturabhängig ist $u_L \approx 1/\eta$ (η = dynamische Viskosität) wurden dann mit Kenntnis der Lockerungsgeschwindigkeit für Stickstoff bei Raumtemperatur T_0 die Werte für u_L bei Einsatz von Wasserstoff und bei Reaktionstemperatur der Spaltungsversuche bei T_R ermittelt: Es gilt:

$$\frac{u_L(\text{H}_2, T_R)}{u_L(\text{N}_2, T_0)} = \frac{\eta(\text{N}_2, T_0)}{\eta(\text{H}_2, T_R)} \quad (3-10)$$

Bei den Spaltungsversuchen in der Wirbelschicht wurden Strömungsgeschwindigkeiten bis zum 3.5-fachen der experimentell bestimmten Lockerungspunkte eingestellt. Im übrigen stimmten

die experimentell bestimmten Lockerungspunkte gut mit den nach bekannten Gleichungen für das hydrodynamische Verhalten der Wirbelschicht (siehe Anhang 7.1) berechneten Werten für u_L überein (Abweichungen bis maximal 15%).

Zusätzlich zu dem über den Anströmboden kommenden Wirbelgas gelangt über die Zweistoffdüse Verdüsungsgas in den Reaktor. Dieser zusätzliche Gasstrahl verursachte die Ausbildung von Gaskanälen und Blasen in der Schicht besonders im Bereich der gegenüberliegenden Reaktorwand. Dies führte zu stetigen Druckschwankungen, was die Ablesung des Differenzdruckmanometers am Reaktor erschwerte.

Es wurde auch die Temperaturverteilung über die Wirbelschicht bei den später angewandten Gasdurchsätzen durch die Düse und über den Anströmboden überprüft. Das typische Temperaturprofil in Abbildung 9 zeigt gutes isothermes Verhalten über die gesamte Wirbelschicht.

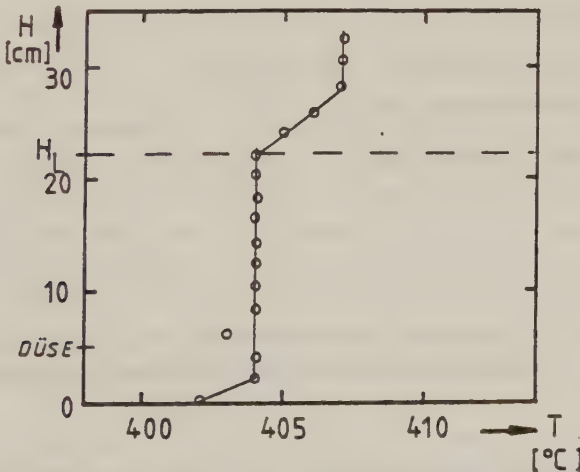


Abbildung 9: Temperaturverteilung im Reaktor

(Bed.: $T_R = 404^{\circ}\text{C}$, $H_L = 22$ cm, $p_{\text{Ges}} = 1.0$ bar,
 $\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Düse}} = 200$ Nl/h, $\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Wirbelsch.}} = 200$ Nl/h,
 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator)

3.4.1.2 Verdünnungsuntersuchungen mit der Zweistoffdüse

Neben dem Verhalten der Wirbelschicht wurde auch untersucht, inwieweit die seitlich am Reaktor installierte Zweistoffdüse in der Lage ist, den DMT-Rückstand in die Wirbelschicht zu verdünnen. Ziel dieser Untersuchungen sollte es sein, die für eine möglichst fein verteilte Eindüsung des Rückstandes erforderlichen Betriebsbedingungen zu ermitteln.

Für die mittlere Tropfengröße d_m gilt in erster Näherung bei Einsatz einer Zweistoffdüse /79/:

$$d_m = 0.58 \sqrt{\sigma / \rho_G \cdot u_{rel}^2} + 1.6 (\dot{v} / \dot{v}_G)^{1.5} \quad (3-11)$$

σ : Oberflächenspannung

ρ_G : Gasdichte

u_{rel} : relative Strömungsgeschwindigkeit

$\dot{v}$: Volumendurchsatz Flüssigkeit

$\dot{v}_G$: Volumendurchsatz Gas

Die Feinheit der Verdünnung ist somit außer von Stoffeigenschaften bei vorgegebener Düsenkonstruktion und festgelegtem Flüssigkeitsdurchsatz wesentlich vom durchgesetzten Gasvolumen abhängig.

Vom Hersteller der Düse waren für die Verdünnung von Wasser mit Luft bei Normbedingungen Betriebsdaten angegeben worden, die aber nicht auf die Verhältnisse bei den Bedingungen der Rückstandsspaltung ohne weiteres übertragbar waren, da z.B. einige Stoffdaten des Rückstandes nicht vorlagen. Deshalb wurden Verdünnungsversuche außerhalb des Reaktors mit reinem verflüssigten und gelöstem Rückstand in der Weise durchgeführt, daß bei verschiedenen Gasdurchsätzen, verschiedenen

Luftklappenstellungen am Düsenkopf und einer bestimmten Pumpleistung der Dosierpumpe, der sich bildende Sprühkegel und die Feinheit der Verdüsung beobachtet wurde. Es zeigte sich, daß sich ein regelmäßiger Sprühkegel von feinen Rückstandspartikeln erst bei effektiven Gasdurchsätzen von >100 l/h einstellte, wohingegen sich bei niedrigeren Durchsätzen ein unregelmäßiger Kegel von kleinen Tröpfchen ausbildet und auch große Tropfen der Schwerkraft folgend unverdüst vom Düsenkopf abtropfen. Mit zunehmendem Gasdurchsatz wurde die Verdüsung erwartungsgemäß immer feiner und der Verdüsungskegel bei gleicher Luftklappenstellung immer ausgeprägter. Zu hohe Gasdurchsätze sind allerdings bei der gewählten Verfahrensweise auch nicht anzustreben, da sonst der Katalysatoraustrag aus der Wirbelschicht zu groß würde. Als effektiver Gasdurchsatz wurde unter den Bedingungen der Wirbelschichtversuche bei der kleinsten Luftklappenstellung am Düsenkopf und einem Flüssigkeitsdurchsatz bis zu 400 ml/h zwischen 100 und 200 l/h gewählt.

3.4.2 Dampfphasenspaltung der Modellsubstanzen in der Wirbelschicht

Nachstehend werden die Ergebnisse der Versuche mit den Modellsubstanzen p-Toluylsäuremethylester und p-Toluylsäuretolylester vorgestellt. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse in Form der Produktausbeuten, Selektivitäten und Umsätze sind im Anhang in den Tabellen A7 bis A11 zusammengestellt.

3.4.2.1 Spaltung des p-Toluylsäuremethylesters

Die thermische Spaltung des p-Toluylsäuremethylesters unter den auch später bei den Rückstandsversuchen gewählten Reaktionsbedingungen wurde in den Versuchen pTE1 und pTE2 (Tabelle 7) näher untersucht. Als fluidisierter Feststoff diente nicht katalytisch wirksamer Quarzsand /56/ mit einem Korndurchmesser von 0.1 bis 0.16 mm. Die Umsätze an p-Toluylsäuremethylester lagen in der Stickstoffatmosphäre bei 4.1% und in Wasserstoff bei 5.1%. Diese sehr geringen Umsätze lassen nur eine quantitative Bestimmung der Produktaus-

beuten mit begrenzter Aussagekraft zu. Der Anteil der gaschromatographisch erfaßten Einzelsubstanzen unter den Produkten ist in der Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7: Anteile der Einzelprodukte an der Gesamtproduktmenge in Ma.% bei der thermischen Spaltung von p-Toluylsäuremethylester in Gegenwart von Wasserstoff und Stickstoff

Produkt	Wasserstoff	Stickstoff
Toluol	12.0	17.2
p-Xylol	6.1	2.7
pTS	7.8	14.8
pTA	3.8	3.5
CO ₂	30.2	47.6
CH ₄	40.0	14.1

Die Hauptprodukte der Spaltung waren unter den Aromaten jeweils Toluol und p-Toluylsäure sowie bei dem Versuch in der Wasserstoffatmosphäre zusätzlich p-Xylol. Daneben entstand noch p-Toluylaldehyd. In Gegenwart von Stickstoff bildete sich mehr Kohlendioxid als Methan, während sich die Verhältnisse in Gegenwart von Wasserstoff umkehrten. Der höhere Anteil an p-Xylol und Methan unter den Reaktionsprodukten bei Versuch pTE2 in Gegenwart von Wasserstoff läßt auf eine möglicherweise geringe Hydrieraktivität des Reaktormaterials schließen. Die Bilanzierung des Kohlenstoffgehaltes der Eingangs- und Ausgangsstoffe ging zu 98% auf. In der Produktlösung wurden auch einige höhersiedende noch nicht identifizierte Verbindungen gaschromatographisch erfaßt.

An beiden Al₂O₃-Trägerkatalysatoren wurde der Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes bei der katalytischen Spaltung des p-Toluylsäuremethylesters bei einer Standardtemperatur von 450 °C in Gegenwart von Stickstoff und bei Wasserstoffpartialdrücken zwischen 1.0 und 30 bar untersucht. Die einge-

stellten Reaktionsbedingungen und erhaltenen Produktverteilungen sind in den Tabellen A8 bis A10 (Anhang) aufgeführt. Die recht gute Reproduzierbarkeit der mit der Wirbelschichtanlage erzielbaren Ergebnisse läßt sich anhand der jeweils unter gleichen Reaktionsbedingungen erhaltenen Produktverteilungen der Spaltungsversuche pTE 3/4 bzw. pTE 7/8 (Tabelle A8 im Anhang) erkennen. Bei allen Versuchen zur katalytischen Spaltung des p-Toluylsäuremethylesters sowohl in der Stickstoff- als auch in der Wasserstoffatmosphäre bei 450 °C waren die Umsätze an beiden Katalysatoren nahezu vollständig. Bei der Spaltung des pTE wurde unter den Produkten Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Trimethylbenzole, p-Toluylaldehyd, p-Toluylsäure, Methan, Kohlendioxid und C₂-Kohlenwasserstoffe nachgewiesen.

Der Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes auf die Produktselektivitäten soll im folgenden anhand der Abbildungen 10 und 11 erläutert werden. Die an beiden Al₂O₃-Trägerkatalysatoren ermittelten Produktverteilungen bei verschiedenen Wasserstoffpartialdrücken unterschieden sich nicht wesentlich. Bei Abwesenheit von Wasserstoff und Wasserstoffpartialdrücken bis ca. 3 bar war Toluol das Hauptprodukt der Spaltungsreaktion mit einer Selektivität von maximal 64.8%. Sein Anteil nahm mit steigendem Wasserstoffpartialdruck ab, während in gleichem Maße das p-Xylol zum Hauptprodukt wurde und eine maximale Selektivität von 70.6 (Versuch pTE14 bei 30.5 bar H₂) erreichte. Unter den Xylenen überwog bei weitem das p-Xylol gegenüber o- und m-Xylol. Das Verhältnis der C₈-Isomeren lag bei 450 °C weit entfernt vom Gleichgewicht; Ethylbenzol wurde überhaupt nicht beobachtet:

C ₈ -Isomere	Gleichgewicht in mol% /80/	Zusammensetzung Versuch pTE14 mol%
Ethylbenzol	8	-
p-Xylol	22	95.4
m-Xylol	48	3.2
o-Xylol	22	1.4

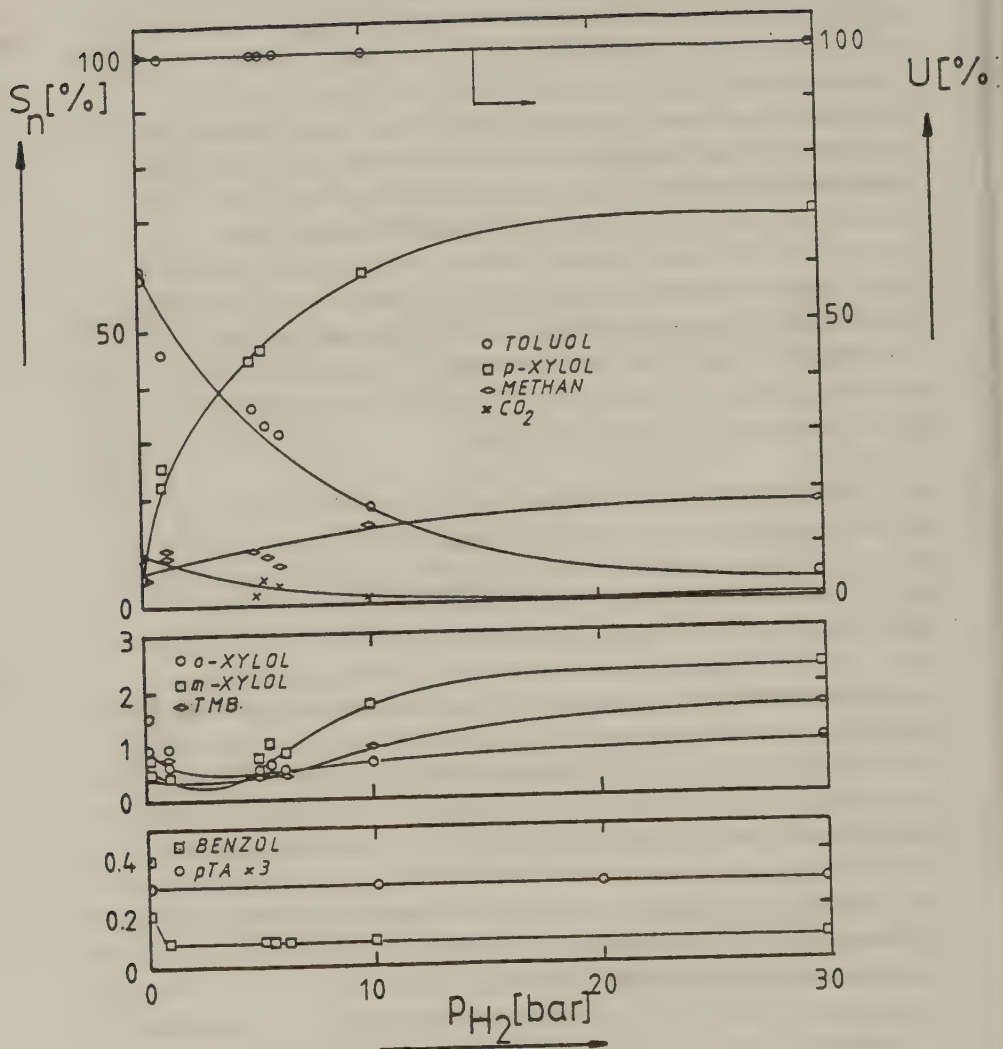


Abbildung 10: Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes auf Umsatz und Selektivität bei der pTE-Spaltung am MoO_3/Al_2O_3 -Katalysator bei $450^\circ C$

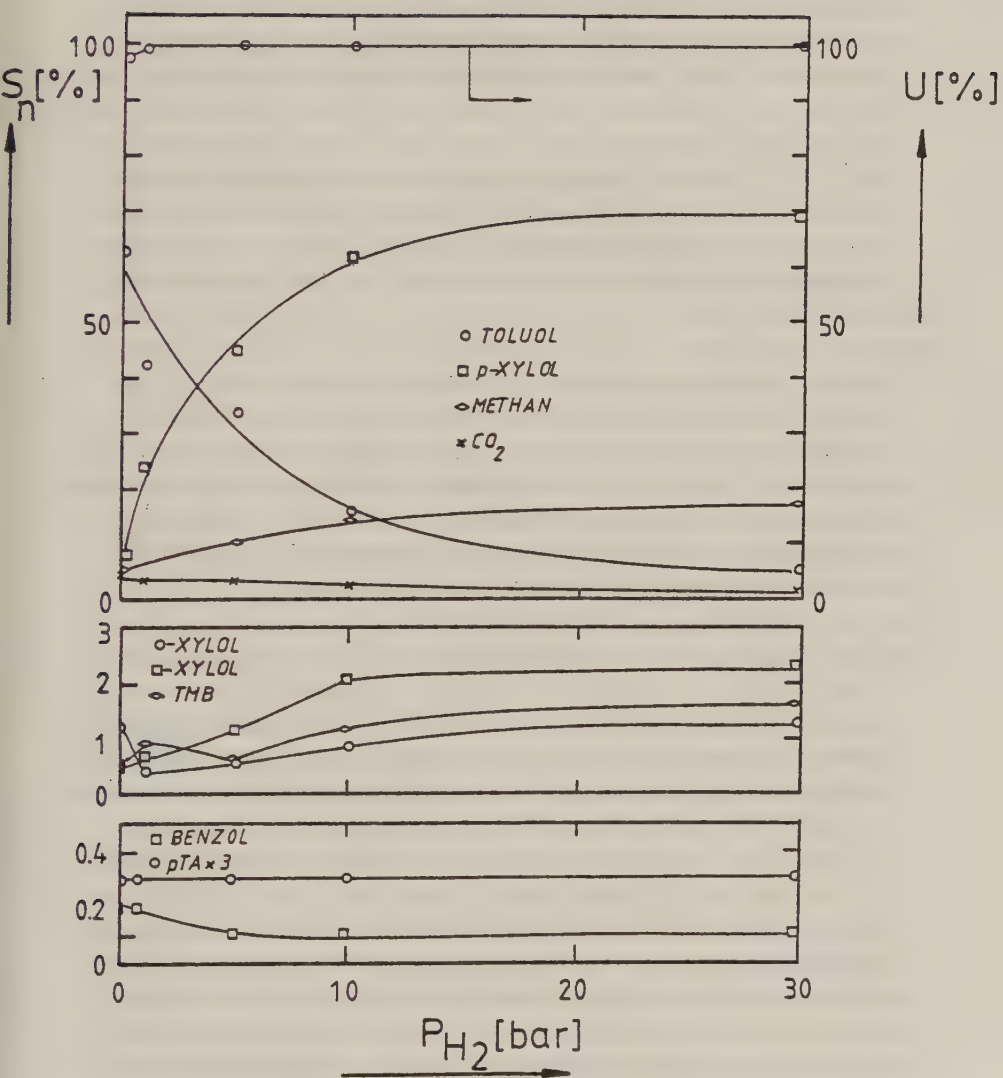


Abbildung 11: Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes auf Umsatz und Selektivität bei der pTLE-Spaltung am MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator bei $450^\circ C$

Mit zunehmendem p-Xylol-Anteil an den flüssigen Produkten nahmen auch die Selektivitäten zu m- und o-Xylol zu. Dies galt ebenfalls für die Trimethylbenzole. p-Toluylaldehyd trat nur in sehr geringen Konzentrationen auf. p-Toluylsäure war nur in Abwesenheit von Wasserstoff nachweisbar. Die Gasphase bestand hauptsächlich aus Kohlendioxid und Methan. Der Anteil des Methans nahm mit steigendem Wasserstoffpartialdruck deutlich zu, während die Konzentration an Kohlendioxid im Produktgas abnimmt. Unter den höheren gasförmigen Kohlenwasserstoffen ließen sich nur geringe Mengen an Ethen und Ethan bestimmen.

Bei den Versuchen unter Wasserstoffpartialdrücken ≥ 5 bar gingen die C-Bilanzen meist zu mehr als 95% auf, während besonders bei Abwesenheit von Wasserstoff das Defizit in der Kohlenstoffbilanz deutlich größer war, was auf eine mögliche Zunahme der Bildung höhersiedender nicht analytisch erfaßter Verbindungen oder auch auf eine vermehrte Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator schließen läßt.

3.4.2.2 Katalytische Spaltung des p-Toluylsäuretolylesters

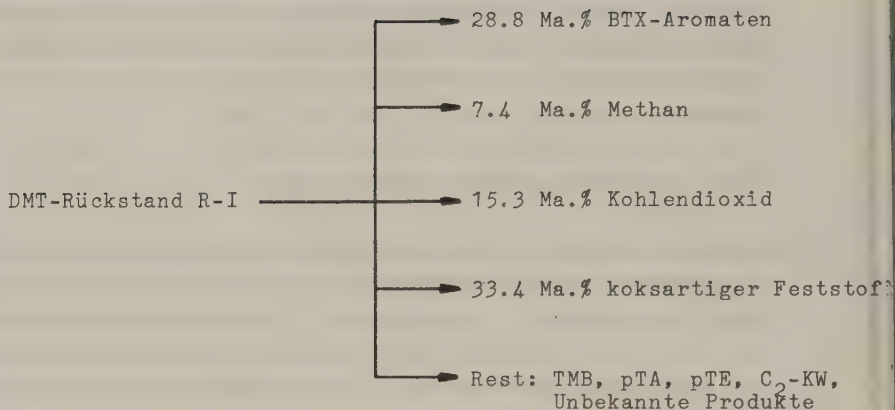
In zwei Versuchen (Tabelle A11) wurde die heterogen katalysierte Spaltung des p-Toluylsäuretolylesters am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei 450 °C und Wasserstoffpartialdrücken von 1.0 bzw. 10.2 bar untersucht. Die erzielten Umsätze lagen mit 93.6 bzw. 98.1% niedriger als entsprechende Umsätze für den p-Toluylsäuremethylester unter diesen Reaktionsbedingungen, was die schon in früheren Untersuchungen /35/ mit dem $\text{MoO}_3\text{-CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator beobachtete höhere Stabilität dieses Benzylbenzoattyp-Esters unterstreicht. Die Produkte der Spaltung waren identisch mit denen der p-Toluylsäuremethylesterspaltung. Hauptprodukt ist p-Xylol, dessen Anteil mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck zunahm, während die Selektivität zu Toluol abnahm. Die Konzentrationen der möglichen Zwischenprodukte p-Toluylaldehyd und p-Toluylsäure lagen höher als bei der Spaltung des p-Toluylsäuremethylesters. Die Gasphase bestand hauptsächlich aus Kohlendioxid und Methan, wobei das Kohlendioxid überwog. Der Anteil aller anderen Produkte entsprach denen der Versuche zur Umsetzung

des p-Toluylsäuremethylesters unter diesen Bedingungen. Das Defizit von ca. 15 % in der C-Bilanz deutet auf die Existenz weiterer, nicht identifizierter möglicherweise höhersiedender Substanzen hin, die gaschromatographisch nicht erfaßt wurden.

3.4.3 Katalytische Rückstandsspaltung

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, den aufgeschmolzenen Rückstand in flüssiger Form mit Hilfe der Zweistoffdüse fein verteilt in den Reaktor einzudosieren. Die meisten dieser Versuche mußten jedoch schon kurz nach Versuchsbeginn (Versuchsdauer unter 30 min) abgebrochen werden, da große Schwierigkeiten mit dem Dosiersystem für den Rückstand (Verstopfungen der Düse, unregelmäßiges Arbeiten der Pumpe) und mit der Wirbelschicht (Verbacken des eingesetzten Rückstandes mit dem Katalysator verbunden mit der Ausbildung eines Temperaturprofils im Reaktor, Druckanstieg und Verlust der Wirbelschichteigenschaften) auftraten. Diese Versuche ließen sich nicht quantitativ auswerten. Auf sie wird deshalb an dieser Stelle nicht näher eingegangen. Der Versuch RR1 lief über 2.8 Stunden ohne größere Probleme ab, bis aufgrund einer Verstopfung der Düse auch dieser Versuch abgebrochen werden mußte. Die Betriebsbedingungen zusammen mit der erhaltenen Produktverteilung für diesen Versuch RR1, die nachstehend erläutert ist, sind in Tabelle A12 (Anhang) dargestellt.

Der Rückstand wurde bei 460 °C unter einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bar am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator umgesetzt. Die bei der katalytischen Spaltung erhaltene Produktverteilung in Form der auf die eingesetzte Rückstandsmenge bezogene Produktausbeuten stellte sich wie folgt dar:



Die Produkte der katalytischen Spaltung des DMT-Rückstandes waren die BTX-Aromaten sowie Trimethylbenzole, p-Tolualdehyd, p-Toluylsäuremethylester und einige nicht identifizierte höhersiedende Produkte sowie in der Gasphase Methan und Kohlendioxid und in geringerem Umfange C₂-Kohlenwasserstoffe. Der Anteil der BTX-Aromaten bezogen auf den eingesetzten Rückstand machte 28.8 Ma.% aus, wobei Toluol mit 14.1 Ma.% Hauptprodukt war, gefolgt von Benzol mit 8.4 Ma.% und p-Xylol mit 5.3 Ma.%. Der Anteil des Kohlendioxids betrug 15.3 Ma.% und des Methans 7.4 Ma.%. Die unbekannten Produkte machten zusammen mit dem hier nicht quantitativ erfaßten Biphenyl 8.0 Ma.% aus. Es trat wieder die bei früheren Untersuchungen /34,35/ beobachtete Koksbildung auf, so fanden sich nach Versuchsende zahlreiche Koksstücke unterschiedlicher Größe im Reaktor. Eine Kohlenstoffbilanz zeigt, daß 33.4 Ma.% des eingesetzten Rückstandes als koksartiger Feststoff (C₁₅H₁₀O)_n im Reaktor verblieben sind.

Um Informationen über die bei der Rückstandsspaltung beobachtete Bildung des koksartigen Feststoffes zu erhalten, wurden IR-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden an verschiedenen Stellen des Reaktors nach Ende des Versuches RR1

Proben dieses Feststoffes aus dem Inneren der Düse, vom äußeren Teil des Düsenkopfes und aus der Wirbelschicht infrarotspektroskopisch untersucht.

Die Spektren dieser Proben sind zusammen mit dem IR-Spektrum des Ausgangsrückstandes in Abbildung 12 zusammengefaßt. Eine Zuordnung der einzelnen Banden war bereits in Kapitel 2 gegeben worden.

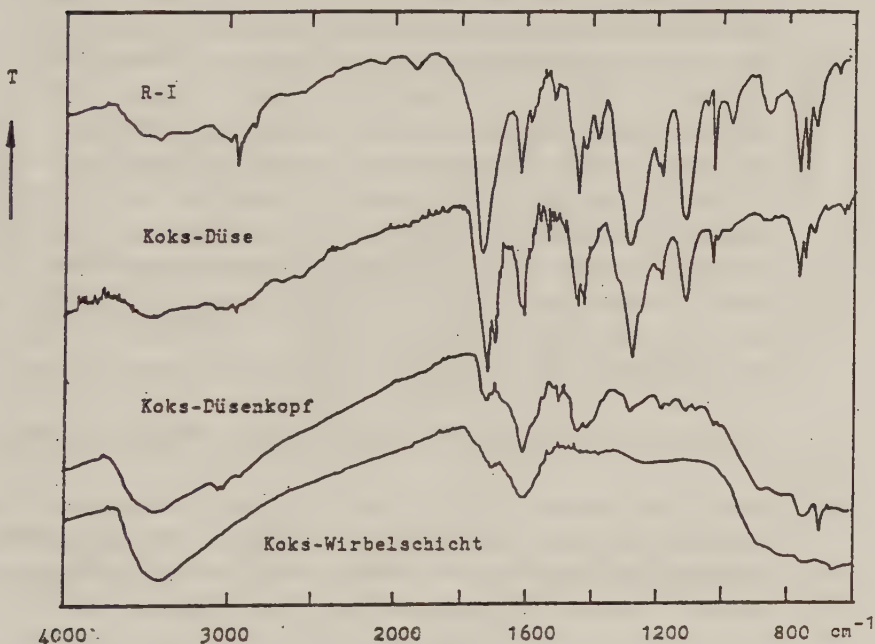


Abbildung 12: IR-Spektren der Koksproben aus Versuch RR1
(KBr-Preßlinge)

Mit dem Vordringen des Rückstandes in die eigentliche Reaktionszone ist eine deutliche Abnahme der Intensitäten der C=O- bzw. C-O-Valenzschwingungsbanden gegenüber den Intensitäten der den aromatischen Strukturen zuzuordnenden Banden

zu erkennen. Schon bei der Probe aus dem Inneren der Düse, wo der Rückstand weder der endgültigen Reaktionstemperatur noch dem Katalysator ausgesetzt war, ist ein Rückgang der C=O-Valenzschwingungsbande bei 1725 cm^{-1} feststellbar. Hier tritt auch eine im Ausgangsrückstand nur als Schulter zu erkennende Bande bei 1685 cm^{-1} deutlich hervor. Diese Bande läßt zusammen mit der bei $2700\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ registrierten Bande auf die Existenz gebundener aromatischer Carbonsäuren schließen. Erkennbar ist weiterhin ein Rückgang der Intensitäten der aliphatischen C-H-Valenzschwingungsbanden. Dies geht einher mit der Intensitätsabnahme der Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppen bei 1440 und 1375 cm^{-1} .

Bei den Proben aus dem Inneren des Reaktors haben die Intensitäten der C-O/C=O-Banden der Ester- und Säurefunktionen und der aliphatischen C-H-Banden noch weiter im Vergleich zu denen der aromatischen Strukturen abgenommen. Im Spektrum der aus der Wirbelschicht entnommenen Koksprobe finden sich keine aromatischen C-H-Banden mehr. Dieses letzte Spektrum ist aber mit einer gewissen Vorsicht zu interpretieren, da breite H_2O -Banden im Spektrum zu Überlagerungen führen.

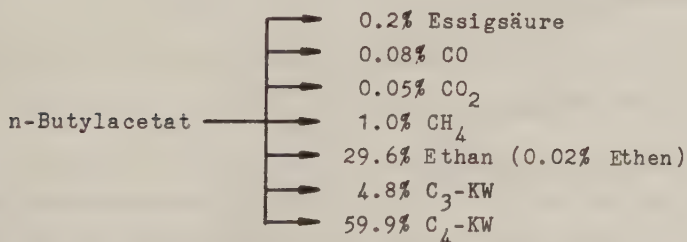
3.4.4 Katalytische Spaltung des gelösten DMT-Rückstandes

Bevor nachstehend auf die Ergebnisse der Versuche zur katalytischen Spaltung des gelösten DMT-Rückstandes eingegangen wird, werden zunächst die Versuche zur Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels behandelt.

3.4.4.1 Auswahl eines für den Einsatz bei der Rückstandsspaltung geeigneten Lösungsmittels

Unter den Bedingungen der katalytischen Rückstandsspaltung wurden neben Ethyl- und Methylestern der Ameisen- und Essigsäure, n-Butylacetat, Dioxan und Ethylbenzol am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator eingesetzt. Die Betriebsbedingungen und Ergebnisse in Form der Produktselektivitäten für diese Versuche finden sich in der Tabelle A13 (Anhang). Quantitativ erfaßt wurden nur Produkte, die mit der installierten Analytik erfaßbar waren.

Die Umsätze der Ester waren unter den gewählten Reaktionsbedingungen vollständig. Es wurden neben Säuren nur gasförmige Produkte nachgewiesen. So reagierten die Ethylester hauptsächlich zu C_2 -Kohlenwasserstoffen sowie in geringem Umfange zu Kohlenmonoxid, -dioxid, Methan und den entsprechenden Säuren ab. Bei den Methylestern bildete sich zu einem großen Anteil Methan, wobei allerdings bei dem Methylformiat Kohlenmonoxid das Hauptprodukt ($SCO=65.3\%$) der Spaltung war. Beim Methylacetat entstand neben dem Hauptprodukt Methan ($SCH_4=26.2\%$) mit annähernd gleicher Selektivität Essigsäure und Kohlendioxid sowie in geringem Maße Kohlenmonoxid ($SCO_2=4.1\%$). n-Butylacetat reagierte bei $450^\circ C$ und 30 bar Wasserstoffpartialdruck mit folgenden Selektivitäten zu:



Ethylbenzol setzte sich zu 12.3% um, wobei als Hauptprodukte Benzol und Ethan mit jeweils einer Selektivität von 20.3% sowie in geringerem Umfange Toluol 5.7% und Methan 4.1% entstanden.

Der Umsatz an Dioxan war vollständig; es bildete sich hauptsächlich Ethen und Ethan mit Selektivitäten von 25.0% bzw. 13.2% und wenig Kohlendioxid und Methan.

Bei den Versuchen mit den Essigsäureestern und Dioxan zeigten die Kohlenstoffbilanzen an, daß die Spaltungsprodukte nicht vollständig mit der vorhandenen Analytik registriert

werden konnten. Für die weiteren Untersuchungen wurden deshalb nur Lösungsmittel ausgewählt, deren Reaktionsprodukte vollständig erfaßt wurden.

In den anschließenden Versuchen mit in Methyl- und Ethylformiat gelöstem Rückstand trat wieder eine schnelle Verstopfung der Düse aufgrund der Zersetzung des Rückstandes auf. Dies war möglicherweise darin begründet, daß diese beiden Lösungsmittel mit relativ niedrigen Siedepunkten von 31.5 bzw. 57.1 °C schon im Inneren der heißen Düse sehr schnell verdampfen, der gelöste Rückstand zurückbleibt und sich dort zersetzt. Als geeignetes Lösungsmittel stellte sich schließlich das n-Butylacetat heraus. Es verfügt sowohl über einen ausreichend hohen Siedepunkt (126.5 °C) und liefert nur zum geringen Teil Reaktionsprodukte, die bei der Rückstandsspaltung beobachtet werden.

3.4.4.2 Katalytische Spaltung von in n-Butylacetat gelösten DMT-Rückstand:...

Mit n-Butylacetat als Lösungsmittel wurden im Temperaturbereich von 401 bis 503 °C und bei Wasserstoffpartialdrücken von 1.0 bis 30 bar an beiden Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren Versuche zur Rückstandsspaltung vorgenommen. In einem weiteren Versuch (RL11) wurde zusätzlich der mit Pt-dotierte schwach saure Al_2O_3 -Trägerkatalysator eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen A14 bis A23 (Anhang) wiedergegeben.

Bevor auf die Ergebnisse näher eingegangen wird, soll die gewählte experimentelle Verfahrensweise näher erläutert werden. Diese Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß auf jeweils eine Reaktionsphase eine Regenerationsphase folgte. Den typischen Ablaufplan für diese Versuche zeigt Abbildung 13. Das bereits in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Grundkonzept für einen Reaktionszyklus wurde teilweise erweitert. So wurde nach Einstellen der Reaktionsbedingungen zunächst n-Butylacetat in den Reaktor eingedüst, um gegebenenfalls die Düse zu spülen und das Funktionieren des Dosiersystems zu überprüfen; letzteres wurde nur zu Beginn des 1. Reak-

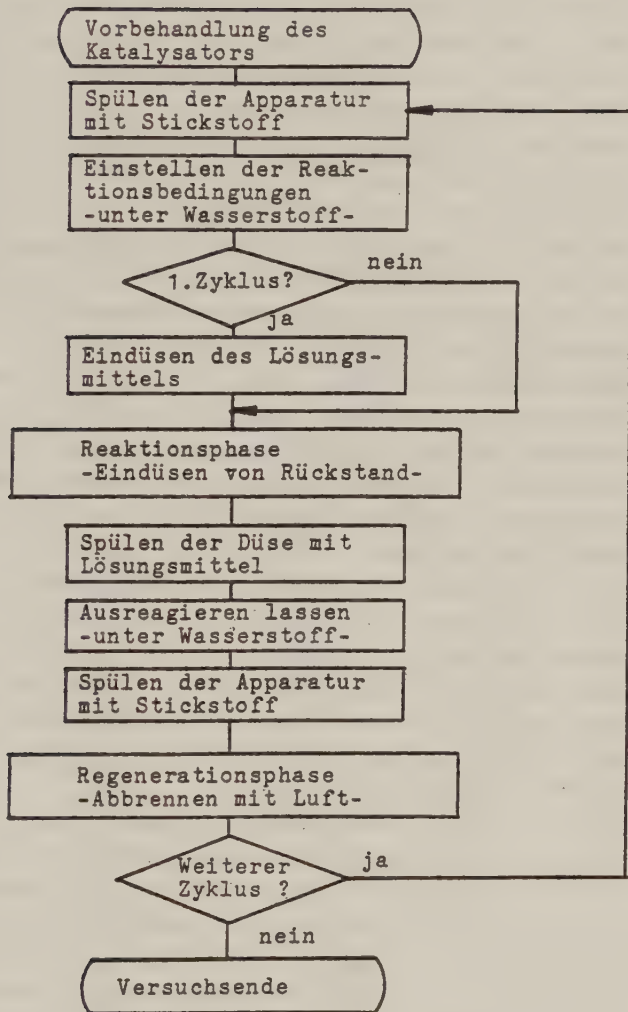


Abbildung 13: Ablaufplan für die Versuche mit in n-Butylacetat gelöstem DMT-Rückstand R-I

tionszyklus vorgenommen, da nach Ende der Reaktionsphase jeweils ebenfalls mit Lösungsmittel gespült wurde, um in der Düse vorhandenen Rückstand zu entfernen, der unter den Bedingungen der anschließenden Regenerationsphase leicht verkoken und somit die Düse verstopfen könnte. Ein weiterer Punkt war das Abbrennen von im Reaktor verbliebenem koksartigen Feststoff mit Luft in der Regenerationsphase und dessen quantitative Mengenbestimmung aus der in Abhängigkeit von der Zeit mit Hilfe eines Gaschromatographen ermittelten Kohlendioxidkonzentration. Dieser so bestimmte Anteil wurde bei der Massenbilanzierung der einzelnen Reaktionszyklen berücksichtigt, indem der Kohlenstoffanteil der Gesamtkohlendioxidmenge bestimmt wurde und dann unter der Annahme der Summenformel des koksartigen Feststoffes $C_{15}H_{10}O$ die Koks menge im Reaktor berechnet wurde. Die mit fortschreitender Versuchszeit am URAS gemessenen Methankonzentrationen, die registrierte Reaktionstemperatur und die zu bestimmten Zeitpunkten vermessenen Temperaturprofile (T1 bis T5) im Reaktor sind exemplarisch für Versuch RL3 in den Abbildungen 14 und 15 wiedergegeben. Die teilweise beobachteten starken Schwankungen der Methankonzentrationen im Abgas während der eigentlichen Reaktionsphase sind meist durch kurzzeitige Unregelmäßigkeiten (z.B. Verstopfungen der Düse) beim Eindüsen bedingt. Im übrigen nahm die Methankonzentration innerhalb der Reaktionsphase stetig ab.

Ebenfalls mit zunehmender Reaktionszeit ging die Reaktionstemperatur zurück, wobei sich ein Temperaturprofil entlang der Reaktorachse ausbildete. Das Entstehen dieses Temperaturprofils läßt sich wie folgt erklären: Wie schon in 3.2.1.2 erwähnt erfolgte die Beheizung des Reaktors abschnittsweise. So wurde im oberen Bereich der Wirbelschicht und des Reaktorkopfes eine höhere Temperatur gewählt als für die Vorheiz- und die Verdünnungszone des Reaktors. Zu Beginn der eigentlichen Reaktionsphase (T1) war die gesamte Wirbelschicht nahezu isotherm, da der von außen aufgezwungene Temperaturgradient durch die gute Durchmischung innerhalb der Schicht vollständig ausgeglichen wurde. Mit der Zeit gelangte immer mehr Rückstand in den Reaktor und die Wirbelschicht begann langsam zu verbacken, so daß sich aufgrund der nun gegebenen schlechten Durchmischung innerhalb der Wirbel-

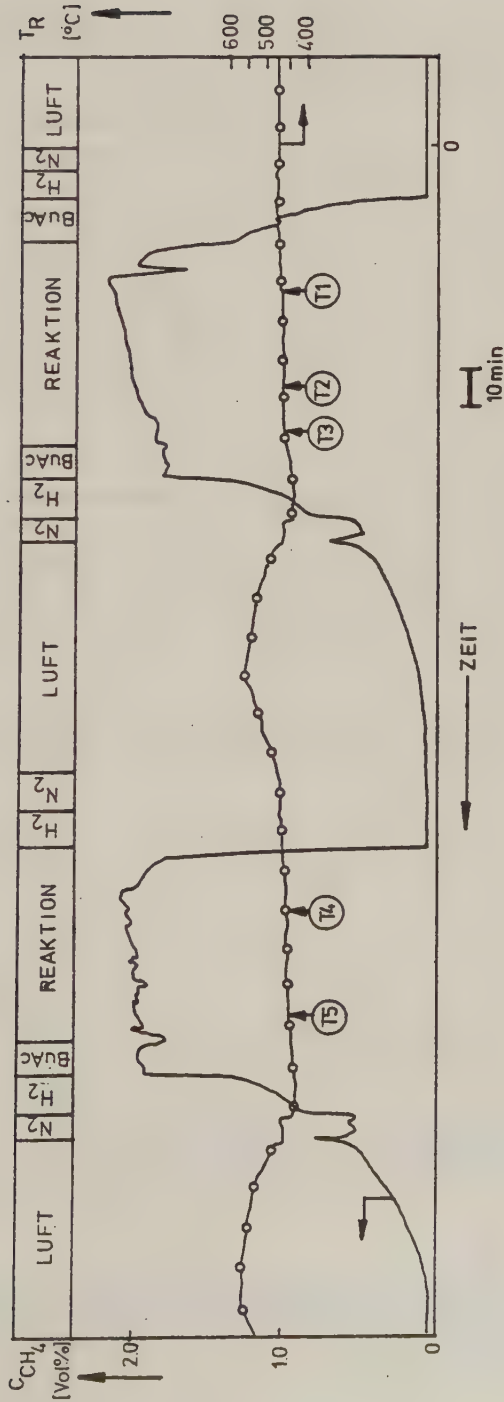


Abbildung 14: Methankonzentration und Reaktionstemperatur in Abhängigkeit von der Versuchszeit
(T1 bis T5 : Temperaturprofilmeßpunkte vgl. Abbildung 15)

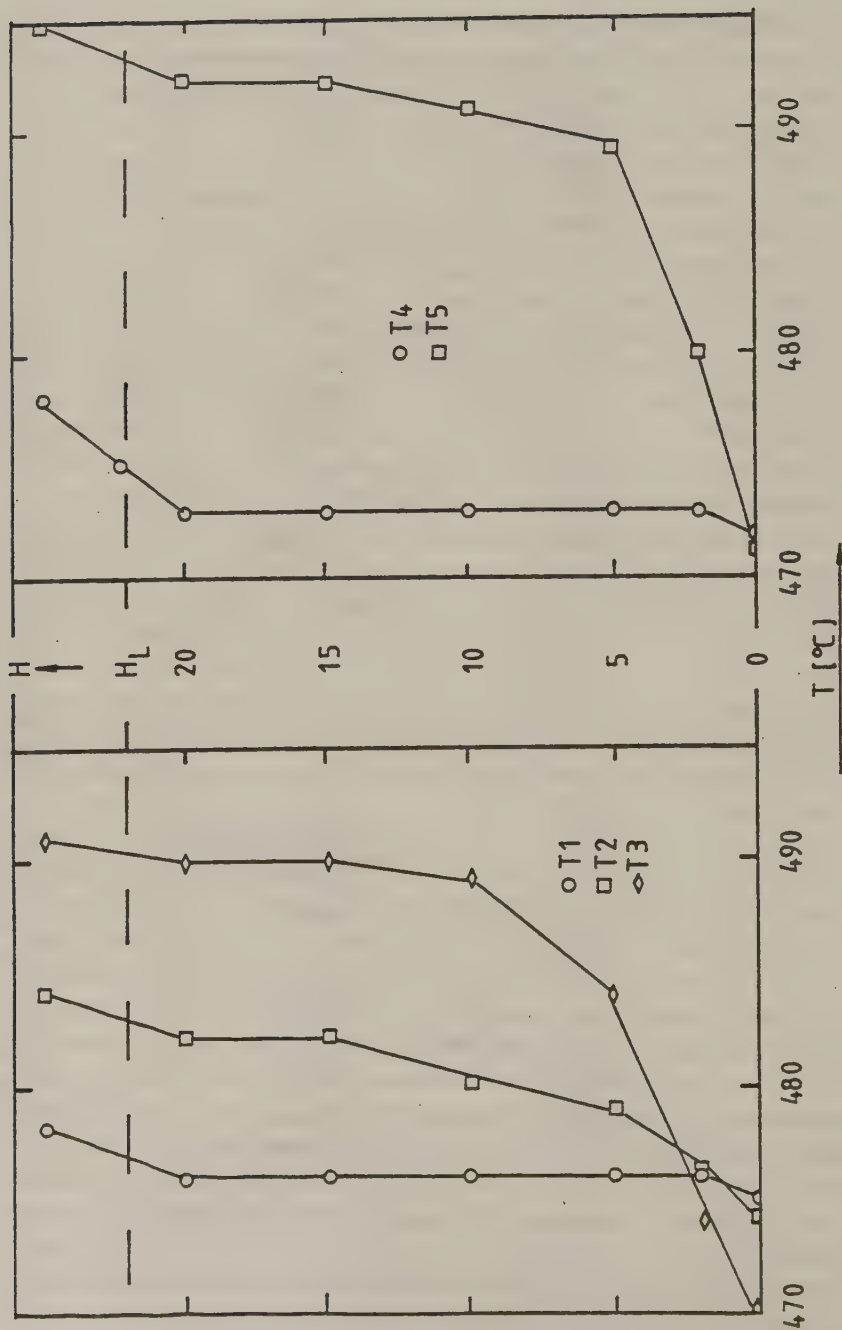


Abbildung 15: Temperaturprofile im Reaktor zu verschiedenen Versuchszeiten (vgl. Abbildung 14)

schicht ein Temperaturgradient (T_2, T_3) ausbildete und zwar in der Weise, daß durch das etwas kühlere Eintrittsgas der untere Teil der Schicht sich abkühlte, während der obere Teil die von außen angelegte Temperatur annahm. Eine vertikale Vermischung der Katalysatorteilchen wurde mit fortschreitender Dauer der Reaktionsphase unterbunden. Nach dem in der Regenerationsphase erfolgten Abbrennen der im Reaktor vorhandenen Verkokungsrückstände ließ sich zu Beginn der folgenden Reaktionsphase wieder gutes isothermes Verhalten der Schicht (T_4) beobachten. Das sich im Laufe der Reaktionsphase ausbildende Temperaturprofil von teilweise bis zu $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erschwerte die Zuordnung einer bestimmten Reaktionstemperatur für die Rückstandsspaltung. Es ermöglichte andererseits aber die Beobachtung der Vorgänge im Reaktor und gab Hinweise für die rechtzeitige Regenerierung der Wirbelschicht, so daß ein periodischer Betrieb über längere Zeit realisiert werden konnte. Mit Ausnahme der Versuche RL4 und RL11 folgten jeweils zwei bzw. drei Reaktions-/Regenerationszyklen aufeinander. Bei der Regenerierung der Wirbelschicht durch das Einleiten von Luft wurden Temperaturerhöhungen bis zu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet. Das Abbrennen der Koksrückstände im Reaktor wurde solange fortgeführt, bis die Kohlendioxid-Konzentration auf einen über längere Zeit konstanten Wert abgesunken war und die Wirbelschichttemperatur ihren gewünschten Ausgangswert erreicht hatte.

Die Produktverteilungen für jede Reaktionsphase wurden getrennt ermittelt, um so die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Die Umsätze an Lösungsmittel n-Butylacetat waren bei allen Versuchen vollständig (Ausnahmen RL3/RL11). Bei der Bestimmung der C_4 -Kohlenwasserstoffmenge ergab sich das Problem, daß in den mit Aceton gefüllten Tieftemperaturwäschern große Mengen an C_4 -Gas gelöst wurden, das bei der Aufarbeitung teilweise entweichen konnte. Die Analyseergebnisse für die C_4 -Kohlenwasserstoffe dürften deshalb mit einem größeren Fehler behaftet sein.

Die Gasphase bestand aus Kohlenmonoxid, -dioxid, Methan und C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffen, wobei die C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe hauptsächlich Produkte der Butylacetatspaltung

sind, während Kohlenmonoxid, -dioxid und zum überwiegenden Teil auch Methan bei der Spaltung des DMT-Rückstandes entstanden. Eine eindeutige Zuordnung der gasförmigen Produkte zu den jeweiligen Ausgangsstoffen war allerdings nur bedingt möglich, so daß die Ausbeuten der einzelnen Verbindungen A_E auf den Gesamteinsatz bezogen wurden.

In der Flüssigphase wurden neben den BTX-Aromaten Trimethylbenzole, Biphenyl und Säure nachgewiesen. Daneben wurden auch einige noch nicht identifizierte höhersiedende Produkte gaschromatographisch registriert. Hier war eine klare Trennung der Produkte der Butylacetat- und Rückstandsspaltung mit Ausnahme des Säureanteils möglich, so daß in den Tabellen A14 bis A23 (Anhang) sowohl die auf den Gesamteinsatz als auch auf die eingesetzte Rückstandsmenge bezogenen Ausbeuten A_E bzw. A_R angegeben werden.

Eine Massenbilanz wurde sowohl für das Gesamtreaktionssystem (A_E) als auch für die der Rückstandsspaltung eindeutig zuzuordnenden Produkte (A_R) aufgestellt. Hierbei zeigt sich, daß die Gesamtmassenbilanz meist ein 20-30 prozentiges Defizit aufwies, was zum einen auf die möglicherweise nicht vollständige Erfassung aller Produkte (z.B. H_2O und hochsiedende Verbindungen) als auch auf eine nicht vollständige Verbrennung des Verkokungsrückstandes zurückzuführen ist, wobei letzteres durch das Auffinden einzelner Koksstücke im Reaktor nach dem Abbrennen unterstrichen wird.

Innerhalb eines Versuches waren die in den einzelnen Spaltungszyklen erhaltenen Produktverteilungen bei gleichen Reaktionsbedingungen recht gut reproduzierbar.

Abbildung 16 zeigt die Abhängigkeit der Produktausbeuten von der Reaktionstemperatur im vermessenen Temperaturbereich bei der Spaltung des in n-Butylacetat gelösten Rückstandes am MoO_3/Al_2O_3 -Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff ($p_{H_2} = 1$ bar). Hauptprodukt der eindeutig der Rückstandsspaltung zuzuordnenden Produkte war jeweils Toluol, gefolgt von p-Xylol, Benzol und Biphenyl. Der Anteil der BTX-Aromaten bezogen auf den eingesetzten Rückstand stieg insgesamt von 16.7%

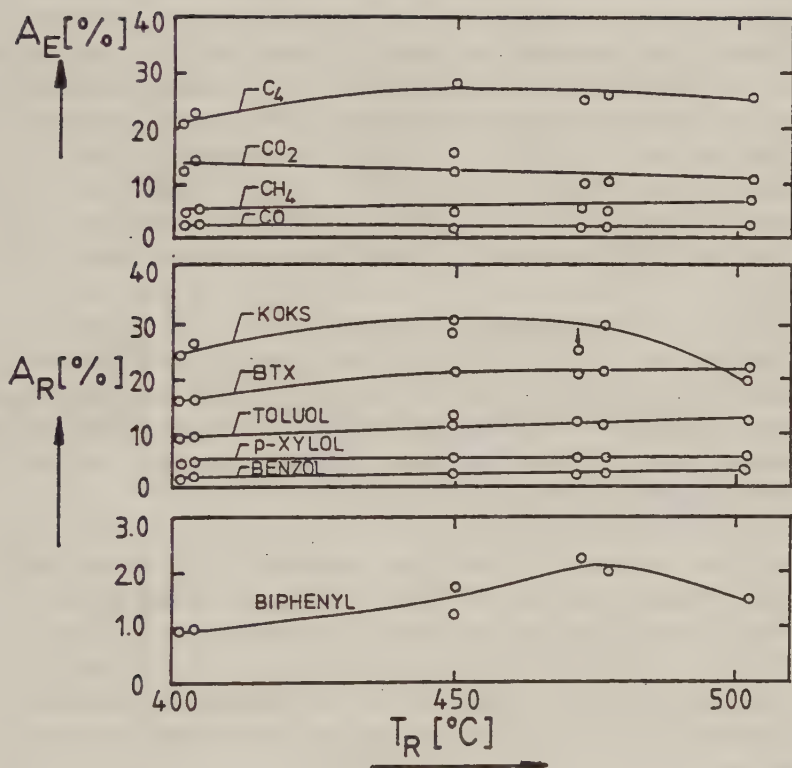


Abbildung 16: Produktausbeuten bei der katalytischen Spaltung des in Butylacetat gelösten Rückstandes R-I am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ($p_{\text{H}_2} = 1.0$ bar)

bei 401 °C auf maximal 22.0% bei 503 °C, war aber schon ab 450 °C nahezu konstant. Daneben bildeten sich zu geringen Anteilen die Xylolisomeren (zusammen $A_R \geq 1.2\%$), sowie einige hochsiedende nicht identifizierte Produkte mit einer maximalen Ausbeute A_R von 5.3%. Der Koksanteil lag annähernd konstant bei $A_R = 25 \pm 6\%$ und nahm ein wenig mit der Temperatur ab. Nahezu unabhängig von der Temperatur waren die Ausbeuten der zu den Rückstandsspaltprodukten zu zählenden Permanentgase Kohlendioxid (max. $A_E = 15.2\%$), Kohlenmonoxid (max. $A_E = 3.1\%$) und Methan (max. $A_E = 7.2\%$). Die Produkte der Butylacetatspaltung waren neben dem Hauptprodukt C₄-KW (max. $A_E = 29.4\%$) vor allem die C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffe.

Allgemein kann festgestellt werden, daß zwar die Ausbeuten insgesamt bei 401 bzw. 403 °C etwas niedriger als bei den höheren Temperaturen lagen, doch waren sowohl die Ausbeuten an Spaltprodukten des Rückstandes als auch für die Butylacetatspaltung im Rahmen der Meßgenauigkeit über den gesamten Temperaturbereich nahezu konstant.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes auf die Produktverteilung bei der katalytischen Spaltung des in Butylacetat gelösten Rückstandes an beiden γ -Al₂O₃-Trägerkatalysatoren bei 450 °C untersucht. Die Ausbeuten für die wichtigsten Produkte im Druckbereich von 1 bis 30 bar sind in Abbildung 17 wiedergegeben.

Die an beiden Katalysatoren gewonnenen Produktverteilungen unterscheiden sich nicht signifikant unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen voneinander. Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß mit zunehmendem H₂-Partialdruck p-Xylol zum Hauptprodukt unter den BTX-Aromaten wurde, während in gleichem Maße die Ausbeute an Toluol abnahm. Die Gesamtausbeute an BTX-Aromaten blieb über den gesamten vermessenen Druckbereich nahezu konstant bei ca. $A_R = 22 \pm 2\%$. Mit zunehmendem H₂-Partialdruck verringerte sich auch der Anteil des Kohlendioxids unter den Produkten, während jedoch alle weiteren Produkte der Rückstandsspaltung (Methan, Kohlenmonoxid, Benzol, Biphenyl) vom Wasserstoffdruck hinsicht-

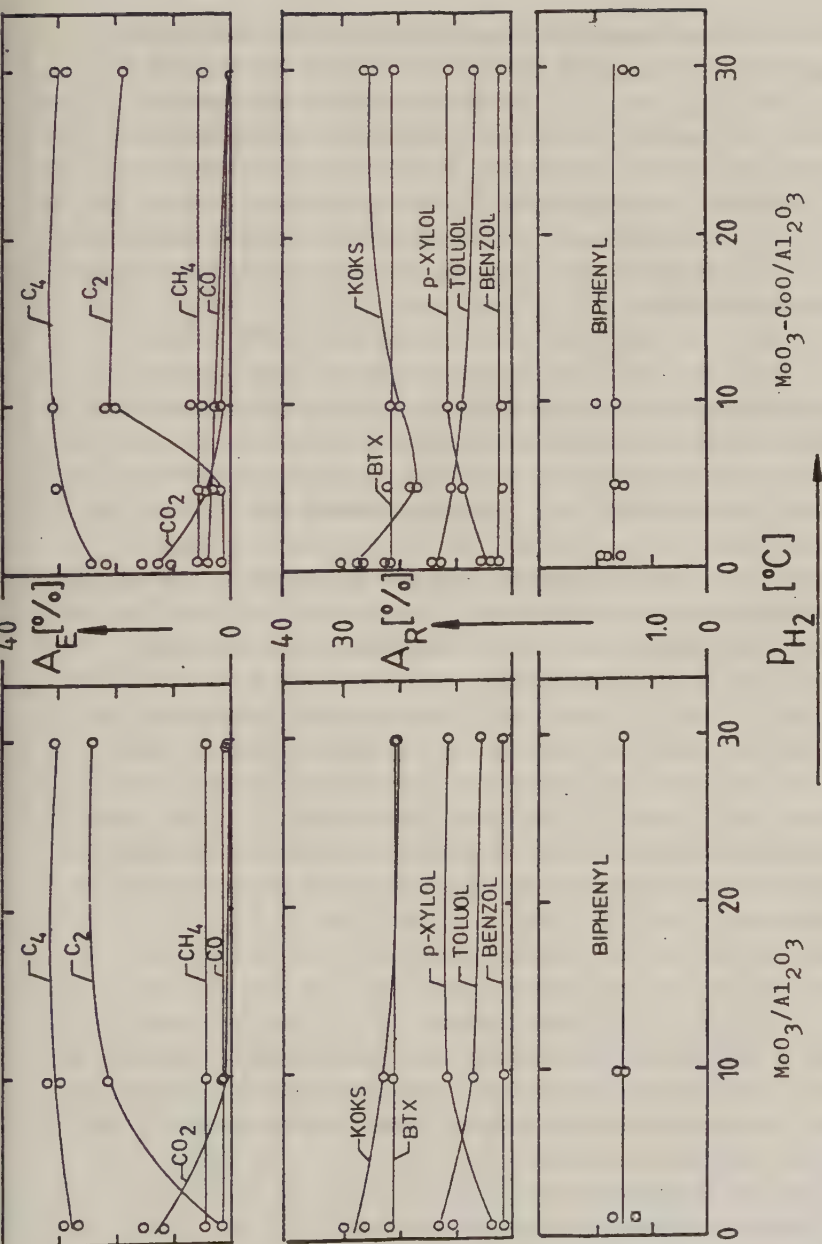


Abbildung 17: Einfluß des H_2 -Partialdruckes auf die Produktverteilung bei der Spaltung des in Butylacetat gelösten Rückstandes R-I an den beiden Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren bei $450^\circ C$

lich der Ausbeuten nicht beeinflußt wurden. Letzteres gilt auch für die Koksbildung, die durch eine Steigerung des Wasserstoffpartialdruckes nicht zurückgedrängt wurde und in der schon bei den Versuchen zur Temperaturabhängigkeit der katalytischen Rückstandsspaltung beobachteten Größenordnung lag. Hauptprodukt der Spaltung des n-Butylacetates waren weiterhin die C₄-Kohlenwasserstoffe. Mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck nahm der Anteil des Ethans unter den Produkten in starkem Maße zu.

In einem Zusatzversuch (RL11) wurde die Anwendbarkeit eines Pt-Trägerkatalysators bei 30 bar Wasserstoffpartialdruck und 450 °C untersucht. Dieser Katalysator wurde ausgesucht, da er als Platin dotierter Trägerkatalysator mit schwach saurem Träger die Spaltung der Bindung zwischen den Phenylringen in Biphenylstrukturen ermöglichen könnte (vgl. Abschnitt 1.1.3.3). Die erhaltenen Produktverteilungen (Tabelle A17) geben aber keinen Hinweis auf den Ablauf einer solchen Spaltung. Im übrigen waren die Ausbeuten an BTX-Aromaten ($A_{R,BTX}=8.8\%$) und an Biphenyl deutlich niedriger als an den beiden anderen eingesetzten Katalysatoren. Das große Defizit in der Massenbilanz deutet auf das Vorhandensein einer größeren Zahl nicht gaschromatographisch erfaßter möglicherweise noch sauerstoffhaltiger Verbindungen hin. Der Anteil an koksartigem Feststoff von 31.9% lag ebenfalls deutlich höher als bei vergleichbaren Versuchen mit den anderen Katalysatoren.

3.5. Diskussion der Ergebnisse

Einleitend werden die Ergebnisse, die in Abschnitt 3.4 ausführlich dargestellt wurden, zusammengefaßt. Anschließend erfolgt die Diskussion dieser Ergebnisse im Hinblick auf folgende Gesichtspunkte:

- Spaltung aromatischer Carbonsäuren

Die bei der katalytischen Spaltung aromatischer Carbonsäureester ohne reaktives β -Wasserstoffatom ablaufenden Reaktionen werden anhand der bei den Umsetzungen der Modellsubstanzen p-Toluylsäuremethylester und p-Toluylsäureto-

luyleister erhaltenen Produktverteilungen gedeutet und die Bedingungen für die Spaltung dieser Ester zu aromatischen Kohlenwasserstoffen erörtert.

- Katalytische Spaltung des DMT-Rückstandes

Anhand der erhaltenen Produktausbeuten werden Rückschlüsse auf die bei der katalytischen Rückstandsspaltung ablaufenden Reaktionen gezogen.

- Schlußfolgerungen für die Reaktionsführung

Die Schlußfolgerungen für die Bedingungen der katalytischen DMT-Rückstandsspaltung in einer Wirbelschicht werden besprochen. Hintergrund dieser Diskussion ist die bereits in der Einleitung beschriebene Entwicklung eines Verfahrens zur Aufarbeitung des DMT-Rückstandes zu wiedereinsetzbaren aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Anwendung der Wirbelschichttechnik.

Eine zusammenfassende Diskussion mit dem ebenfalls untersuchten Verfahrenskonzept einer Umsetzung des Rückstandes in flüssiger Phase und ein Ausblick auf weitere Untersuchungsziele, die sich aus der vorliegenden Arbeit ergeben, findet sich in Kapitel 5.

3.5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

In Voruntersuchungen ließen sich die Bedingungen für eine möglichst fein verteilte Eindüsung des Rückstandes in die Wirbelschicht festlegen, so daß die Grundvoraussetzung für die Durchführung einer katalytischen Rückstandsspaltung gegeben waren. Mit den Modellsubstanzen p-Toluylsäuremethylester und p-Toluylsäuretoluylester wurde gezeigt, daß zum einen unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine nahezu vollständige katalytische Umsetzung der als Hauptbestandteile des DMT-Rückstandes anzusehenden aromatischen Carbonsäureester ohne reaktives β -H-atom zu aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erreichen ist und zum anderen die Wirbelschichtanlage, die an sie gestellten Anforderungen hinsichtlich der Realisierung der Reaktionsbedingungen, der Verfahrensführung, der Bilanzierung und Produktanalyse erfüllen konnte. Untersuchungen zur thermischen Spaltung des p-Toluylsäuremethylesters unterstrichen die katalytische Wirksam-

keit der verwendeten Katalysatoren und damit die Vorteile einer katalytischen gegenüber einer pyrolytischen Esterspaltung. Mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck geht der Anteil des Toluols, dem Hauptprodukt der Spaltung des p-Toluylsäuremethylesters in Stickstoffatmosphäre und bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken, unter den Produkten zurück und p-Xylol wird zum Hauptprodukt.

Daneben bildeten sich zu geringeren Anteilen die isomeren Xylole, Trimethylbenzole, p-Toluylaldehyd, p-Toluylsäure, Methan, Kohlendioxid und C₂-Kohlenwasserstoffe. Die beiden eingesetzten Al₂O₃-Trägerkatalysatoren mit Hydrierkomponenten unterschieden sich hinsichtlich ihrer Aktivität und den Selektivitäten zu den einzelnen Produkten im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht voneinander.

Der p-Toluylsäuretoluylester, der als mehrkernige Verbindung vom Benzylbenzoattyp ein Bestandteil des Rückstandes ist, zeigte gegenüber der katalytischen Spaltung eine höhere Stabilität als der p-Toluylsäuremethylester unter gleichen Bedingungen. Das Hauptprodukt dieser Spaltungsreaktion ist p-Xylol.

Die Untersuchungen mit dem DMT-Rückstandes zeigten, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Rückgewinnung aromatischer nichtsauerstoffhaltiger Grundkörper prinzipiell möglich war. Die Produkte der katalytischen Spaltung waren neben den BTX-Aromaten, Biphenyl, Kohlendioxid, Methan, C₂-Kohlenwasserstoffe, Trimethylbenzole, p-Toluylaldehyd, p-Toluylsäuremethylester sowie unbekannte hochsiedende Verbindungen und ein koksartiger Feststoff. Eine kontinuierliche Durchführung der Spaltung war bei Einsatz des unverdünnten DMT-Rückstandes aufgrund großer experimenteller Probleme, die von den durch die starke Bildung des koksartigen Feststoffes hervorgerufene Verstopfungen der Düse und des Reaktors herrührten, nicht zu realisieren.

Mit n-Butylacetat als geeignetem Lösungsmittel für den DMT-Rückstand und durch eine Prozeßführung mit wechselnder Reaktions- und Regenerationsphase ließen sich längere Versuchs-

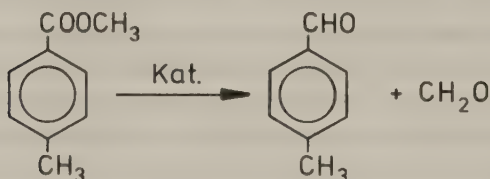
zeiten realisieren. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur im untersuchten Temperaturbereich von 400 bis 500 °C in einer Wasserstoffatmosphäre war außer einer leichten Zunahme der Gesamtausbeute an BTX-Aromaten und Biphenyl mit zunehmender Temperatur im Rahmen der Meßgenauigkeit keine wesentlichen Änderungen der Produktausbeuten feststellbar. Dies galt auch für den Feststoff mit Ausbeuten zwischen 20 und 30 Ma.%. Zur Abhängigkeit der Produktausbeuten von im System eingestelltem Wasserstoffpartialdruck durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß die Ausbeuten der Spaltungsprodukte des DMT-Rückstandes mit Ausnahme des schon bei der p-Toluylsäuremethylesterspaltung beobachteten Wechsels des Hauptproduktes vom Toluol zum p-Xylol mit zunehmendem Wasserstoffdruck keine wesentliche Änderung beobachtbar war. An beiden Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren unterschieden sich die bei der katalytischen Rückstandsspaltung erhaltenen Produktverteilungen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen nicht voneinander. Bei Einsatz eines schwach sauren Pt-Katalysators verringerten sich die Produktausbeuten deutlich und eine erhöhte Bildung des koksartigen Feststoffes trat auf.

3.5.2 Ablauf der heterogen katalysierten Dampfphasenspaltung aromatischer Carbonsäureester

Zur Erklärung der bei der heterogen katalysierten Umwandlung aromatischer Carbonsäureester zu aromatischen Kohlenwasserstoffen auftretenden Produktverteilungen und ihrer Beeinflussung durch die Reaktionsbedingungen, insbesondere in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck, wird ein Reaktionsschema entwickelt, das im wesentlichen auf dem von Feinstein und Fields /54/ für die Spaltung aromatischer Carbonsäureester in Gegenwart eines Inertgases vorgestellten Reaktionsmechanismus beruht (vgl. Abschnitt 1.1.3.2) und durch am Lehrstuhl für Technische Chemie bereits früher unter Atmosphärendruck durchgeführte Untersuchungen /35, 56/ in der Wirbelschicht und in einem katalytischen Mikroreaktor ergänzt wurde. Dieses Reaktionsschema wird im folgenden am Beispiel der katalytischen Spaltung der Modellsubstanzen

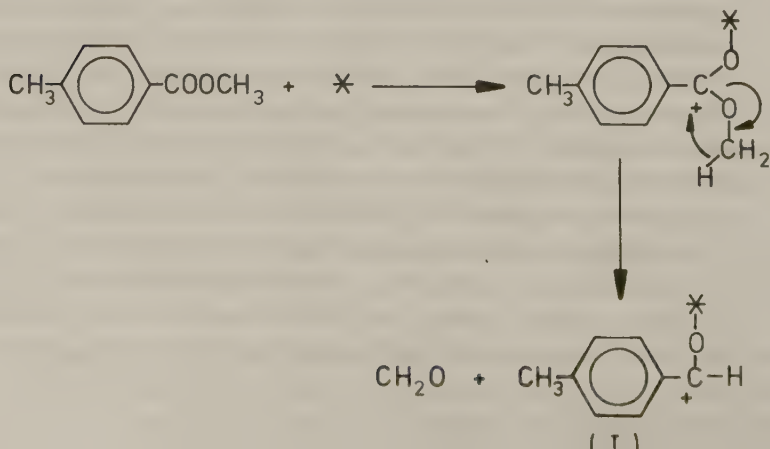
p-Toluylsäuremethyl- und p-Toluylsäuretoluylester erläutert. Abschließend werden die Bedingungen für die Umwandlung aromatischer Carbonsäureester in Kohlenwasserstoffe festgelegt.

Als Startreaktion beim katalytischen Zerfall aromatischer Carbonsäureester ohne β -Wasserstoffatom wird eine Acyl-Sauerstoffspaltung nach Art einer Retro-Tishenkoreaktion angenommen /54/, die sich am Beispiel des p-Toluylsäuremethylesters wie folgt darstellt:

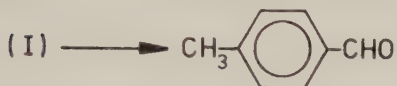


Die Umsetzung des p-Toluylsäuremethylesters zu p-Tolualdehyd und Formaldehyd an der Katalysatoroberfläche kann in Übereinstimmung mit dem von Feinstein und Fields /54/ vorgeschlagenen Mechanismus wie folgt formuliert werden:

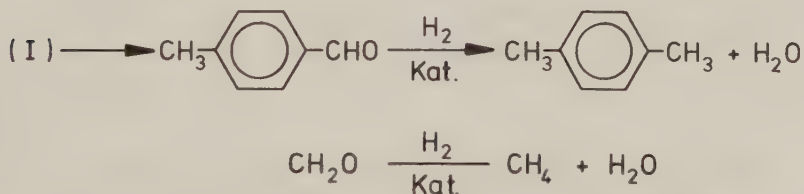
- Adsorption des p-Toluylsäuremethylesters an der Katalysatoroberfläche * und Abspaltung von Formaldehyd unter H-Verschiebung:



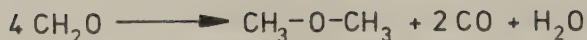
(I) desorbiert unter Bildung von p-Toluylaldehyd:



Unter den im Rahmen dieser Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen wurde unter den Produkten der pTE-Spaltung nur ein geringer Anteil des p-Toluylaldehydes und kein Formaldehyd gefunden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß der unter hydrierenden Bedingungen intermediär gebildete p-Toluylaldehyd bzw. die adsorbierte Spezies (I) in Gegenwart der mit einer Hydrierkomponente versehenen Katalysatoren direkt zum p-Xylol und Wasser weiterreagiert, was auch durch den direkten Einsatz von p-Toluylaldehyd unter hydrierenden Bedingungen /35/ bestätigt wurde. Im Falle des Formaldehydes kann sich Methan und Wasser bilden:



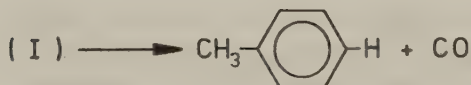
Das Wasser wurde von der vorhandenen Analytik nicht erfaßt; einen Hinweis auf seine Entstehung gibt jedoch das in den Kondensatoren anfallende zweiphasige Produktgemisch, in dessen einer Phase Wasser nachgewiesen wurde. Aus dem Formaldehyd kann möglicherweise auch Trioxan gebildet werden, wie es von Hoffmann und Meyer /46/ bei der thermischen Behandlung des p-Toluylsäuremethylesters beobachtet wurde. Auch Feinstein und Fields /54/ fanden bei der katalytischen Spaltung der Methylester nur Spuren von Formaldehyd. Sie stellten fest, daß Formaldehyd bei 450 °C in Gegenwart eines sauren γ -Aluminiumoxides zu Kohlenmonoxid und Dimethylether zerfällt. Kühl /56/ gelang es, Dimethylether unter den Produkten der pTE-Spaltung nachzuweisen.



Hier liegt möglicherweise auch eine Erklärung für das C-Bilanzdefizit bei den Versuchen zur pTE-Spaltung in Stickstoffatmosphäre, da Dimethylether aufgrund seiner Flüchtigkeit bei der Produktaufarbeitung nicht erfaßbar war. Kohlenmonoxid konnte unter den Produkten nicht nachgewiesen werden, worauf an anderer Stelle nochmals eingegangen wird.

Ausgehend von dem Zwischenprodukt p-Toluylaldehyd lassen sich weitere Reaktionen diskutieren:

- der adsorbierte p-Toluylaldehyd bzw. die Spezies (I) kann unter Kohlenmonoxidabspaltung zum Toluol abreagieren:



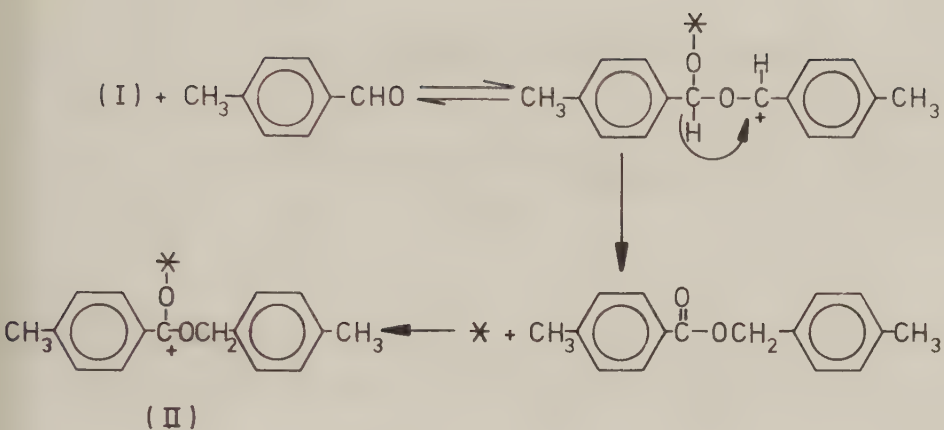
Gegen diese Reaktion spricht jedoch die Tatsache, daß kein Kohlenmonoxid im Produktgas nachweisbar war, wobei jedoch in Gegenwart von Wasserstoff an den Hydrierkatalysatoren die Reaktion



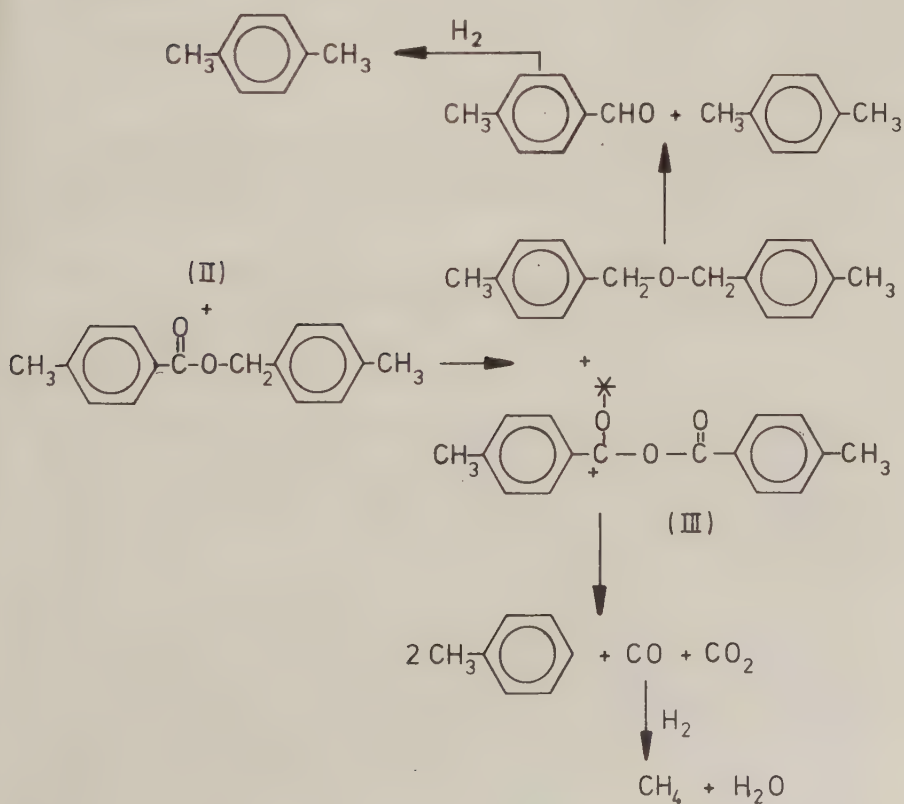
nicht auszuschließen ist.

- Für die Bildung des Toluols und des Kohlendioxides lassen sich entsprechend dem vorgeschlagenen Mechanismus (vgl. Abschnitt 1.1.3.2) folgende Teilreaktionen diskutieren, die durch mögliche Hydrierreaktionen ergänzt werden:

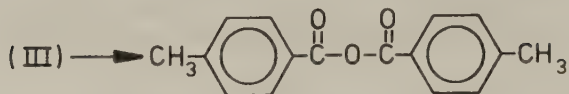
1. Intermediäre Bildung von p-Toluylsäuretoluylester und dessen Adsorption auf der Katalysatoroberfläche:



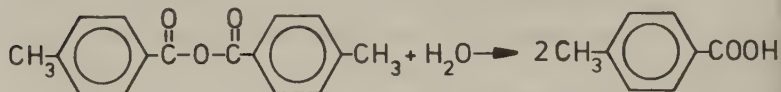
2. Disproportionierung in den Ditoluylether und das adsorbierte Säureanhydrid und deren Zerfall sowie Hydrierreaktionen:



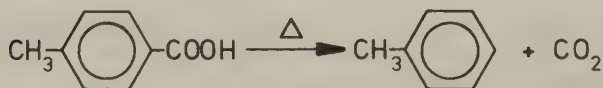
3. Desorption des Säureanhydrides:



4. Hydrolyse des Säureanhydrides zur freien Säure durch im System vorhandenes Wasser (auch als Oberflächenreaktion in 2.) möglich:



5. Thermische Decarboxylierung der freien Säure bei ausreichend hoher Temperatur zu Toluol und Kohlendioxid:

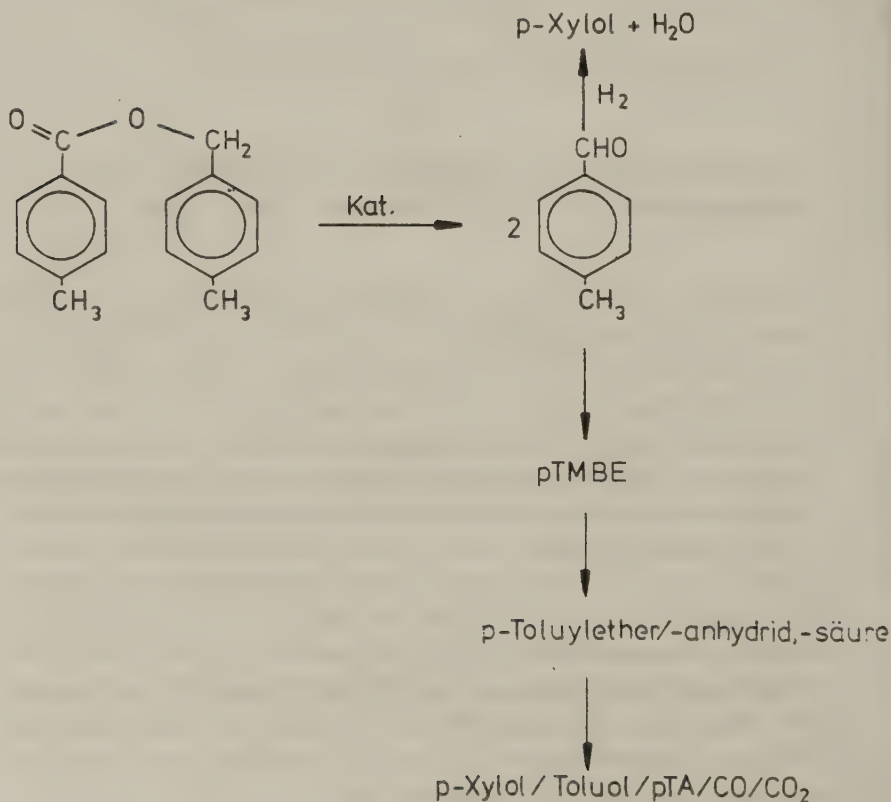


Zwar ließ sich unter den Produkten weder der p-Toluylsäure-toluylester noch der p-Toluylether nachweisen, doch fanden sich geringe Mengen an p-Toluylsäure in der Produktlösung. Toluol und Kohlendioxid wurden unter allen eingestellten Bedingungen gebildet.

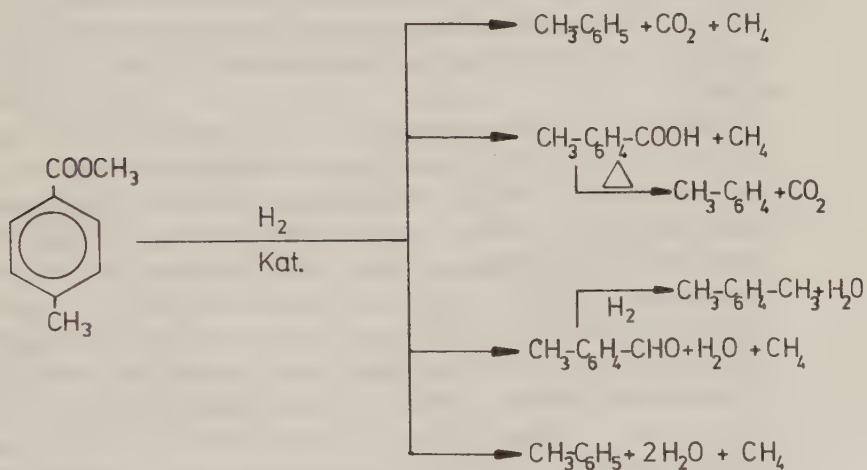
Auf der Grundlage der besprochenen Reaktionen läßt sich zur Deutung der Produktverteilungen folgendes vereinfachtes Reaktionsschema für die pTE-Spaltung an den eingesetzten Katalysatoren ableiten:

Bei der letzten Reaktionsfolge wird die am aromatischen Kern sitzende Estergruppe durch einen Wasserstoffrest ersetzt. Die Bildung der o- und m-Xylole läßt sich durch Isomerisierung-, Methylierungs- und Disproportionierungsreaktionen erklären.

Auch die bei den Spaltungsversuchen mit dem p-Toluylsäuretoluylester erhaltenen experimentellen Befunde stützen diese Reaktionsfolge. Die gegenüber den Versuchen zur pTE-Spaltung unter gleichen Bedingungen beobachtete, deutlich höhere Ausbeute an p-Xylol läßt sich dadurch erklären, daß aus einem Molekül p-Toluylsäuretoluylester zwei Moleküle p-Tolualdehyd entstehen können, die unter hydrierenden Bedingungen bevorzugt zu p-Xylol weiterreagieren:



Bei der Durchführung der pTE-Spaltungsversuche unter hohen Wasserstoffpartialdrücken fällt der nicht auf der Grundlage des beschriebenen Reaktionsschemas erklärable hohe Methan-gehalt des Produktgases auf. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß entsprechend den von Zakharenko und Lozovoi /53/ vorgeschlagenen Reaktionen zusätzlich eine Hydrogeno-lyse der Sauerstoffbindung in der Methoxygruppe stattfindet:



Neben den bisher besprochenen Reaktionen sind bei der Ester-spaltung auch Bindungsbrüche $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_3$ zur Erklärung der Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen durch Rekombination von

z.B. Methylradikalen sowie der Methanbildung bei der pTMBE-Spaltung denkbar. Weiterhin sind auch Ringspaltungsreaktionen - der Anteil aromatischer Grundkörper unter den Produkten ist teilweise geringer als in den Einsatzstoffen - nicht auszuschließen.

Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 1.1 bereits aus der Literatur und aus früheren Untersuchungen referierten Untersuchungsergebnissen und den im Rahmen dieser Arbeit zur katalytischen Spaltung aromatischer Carbonsäureester erhaltenen Ergebnissen können folgende Reaktionsbedingungen für eine vollständige Umwandlung dieser Ester ohne β -Wasserstoffatom zu aromatischen Kohlenwasserstoffen festgelegt werden:

- Bifunktionelle Katalysatoren mit einer hydrieraktiven Komponente wie z.B. MoO_3 oder CoO auf einem spaltaktiven sauren Träger z.B. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ermöglichen die Umwandlung dieser thermisch sehr stabilen aromatischen Carbonsäureester
- Reaktionstemperaturen oberhalb 400°C sollten zur Anwendung kommen, da bei Temperaturen unterhalb 400°C bevorzugt sauerstoffhaltige Produkte wie Säuren und Aldehyde entstehen, zu deren Weiterreaktion z.B. unter Decarboxylierung genügend hohe Temperaturen erforderlich sind.
- In Gegenwart von Wasserstoff erfolgt an den hydrieraktiven Zentren der Katalysatoren eine Umwandlung der mit dem aromatischen Kern verbundenen Esterseitenkette zu einer Methylgruppe. Dieser Reaktionsweg wird durch höhere Wasserstoffpartialdrücke (ab. ca. 3 bar) zur bevorzugten Reaktion gegenüber der in einer Stickstoffatmosphäre ablaufenden Hauptreaktion zum Kohlenwasserstoff unter Verlust der Seitenkette. Daneben verhindert der Wasserstoff eine rasche Desaktivierung des Katalysators /35, 56/.

3.5.3 Reaktionen bei der katalytischen Spaltung des DMT-Rückstandes

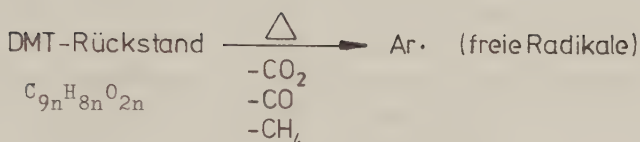
Die Produkte der Spaltung vom DMT-Rückstand R-I in der Wirbelschicht waren zumeist mit einer auf den eingesetzten Rückstand bezogenen Ausbeute von 20 bis 30 Ma.% die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol, Trimethyl-

benzol, Biphenyl und zum anderen die in gleicher Größenordnung anfallenden Gase mit den Hauptbestandteilen Kohlendioxid und Methan. Daneben entstand vor allem ein koksartiger Feststoff mit einer Ausbeute von bis zu 40 Ma.%. Anhand der ermittelten Produktverteilungen sollen im folgenden Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionen gezogen werden.

Zwischen 60 und 70 Ma.% des Rückstandes lassen sich zu niedrig siedenden und gasförmigen Produkten in der Wirbelschicht umsetzen. Dieser Anteil entspricht etwa der Menge an Destillat, die man von dem Rückstand bei der Vakuumdestillation abtrennen kann (vgl. Kapitel 2), bevor er sich bei 380 ° bis 400 °C zu einem koksartigen Feststoff zersetzt. Aus dieser Tatsache läßt sich schließen, daß beim Eindosieren des Rückstandes in die Wirbelschicht nur ein Teil der Rückstandskomponenten entsprechend der Destillatmenge verdampft und sich am Katalysator in der Gasphase umsetzen läßt, während die restlichen nicht verdampfbaren Bestandteile sich zu einem koksartigen Feststoff zersetzen, wobei zusätzlich die Gase Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan entstehen. Bei den verdampfbaren Rückstandsbestandteilen dürfte es sich wahrscheinlich weitgehend um einkernige aromatische Carbonsäureester wie z.B. Terephthal- und Trimellitsäureester und Benzylbenzoatypen handeln, die gegenüber den Biphenyl- und höheren homologen Estern genügend niedrige Siedepunkte besitzen. Diese in die Gasphase überführbaren Verbindungen lassen sich, wie die Versuche mit den Modellsubstanzen gezeigt haben, in aromatische Kohlenwasserstoffe überführen. Für diese Deutung der bei der Rückstandsspaltung ablaufenden Vorgänge spricht auch der experimentelle Befund, daß sich in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur im Bereich von 400 bis 500 °C nur eine sehr geringe Änderung des Gesamtanteils der aromatischen Kohlenwasserstoffe unter den Produkten feststellen ließ. Dies ist damit zu erklären, daß oberhalb 400 °C die Umsätze der Carbonsäureester nahezu vollständig sind. An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, daß eine eindeutige Temperaturzuordnung aufgrund des sich in der Wirbelschicht mit fortschreitender Versuchszeit ausbildenden Temperaturgradienten nur bedingt möglich war, so daß hier eine möglicherweise zusätzliche Ursache für die nahezu un-

veränderlichen Produktverteilungen in Abhängigkeit von der vorgewählten Reaktionstemperatur zu suchen ist. Einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen der beschriebenen Ester unter den verdampfbaren Rückstandsbestandteilen ist in einem analog zu den Beobachtungen bei der pTE-Spaltung festgestellten Rückgang der Toluol- ausbeute zugunsten der p-Xylol- ausbeute zu sehen, was auf der Grundlage des in 3.5.2 vorgeschlagenen Reaktionsschemas die Anwesenheit mindestens zweier funktioneller Gruppen ($-\text{CH}_3$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-R}$) am aromatischen Ring schließen läßt. Die Bildung des koksartigen Feststoffes ist eine rein thermische Zersetzungsreaktion der hoch- bzw. nicht siedenden Bestandteile des Rückstandes und beruht nicht auf einer durch die am Katalysator ablaufenden Crackreaktionen bedingten Kohlenstoffabscheidung, dies zeigen eindeutig die Untersuchungen zum thermischen Verhalten des Rückstandes (vgl. Kapitel 2).

Der Anteil des Feststoffes unter den Produkten der rein thermischen Umsetzung entspricht der bei der katalytischen Spaltung des Rückstandes in der Wirbelschicht gebildeten Menge an koksartigem Feststoff. Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen zur Koks- bildung geben Hinweise auf dabei möglicherweise ablaufende Reaktionen. Die Spektren zeigen einen deutlichen Rückgang der Intensitäten der durch sauerstoffhaltige Gruppen bedingten C=O/C-O -Banden gegenüber denen der aromatischen Strukturen beim Entstehen des Feststoffes auf dem Ausgangsrückstand. Zusammen mit dem experimentellen Befund der starken Gasentwicklung bei der thermischen Rückstands- zersetzung unter Freisetzung von Kohlenmonoxid, -dioxid und Methan läßt sich die Startreaktion der Koks- bildung wie folgt formulieren, wobei es zu einer Defunktionalisierung der Ester- und andere sauerstoffhaltige Gruppen enthaltenden Verbindungen kommt:

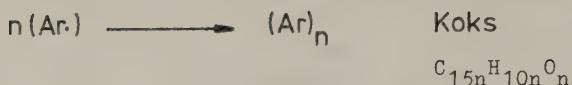


Dies kann man sich analog zu dem von Szwarc und Taylor /44/ vorgeschlagenen radikalischen Reaktionsmechanismus für einen thermisch instabilen Ester vom Benzylbenzoattyp wie folgt vorstellen:



(Ar: Arylrest)

Im nächsten Schritt können diese primär gebildeten freien Radikale untereinander rekombinieren, wobei hochmolekulare Strukturen entstehen, die nur noch wenige oder keine sauerstoffhaltige Gruppen besitzen, was durch die IR-Untersuchungen und die Elementaranalyse bestätigt wird:



Aus Methylestern entstandene Methylradikale bzw. aus Benzylestern resultierende Benzylradikale können sich durch H-Abstraktion in Kohlenwasserstoffe umwandeln (vgl. Abschnitt 4.6.1). Das Kohlenmonoxid kann bei der Decarbonylierung von Carbonylgruppen wie z.B. in den Fluorenonen des Rückstandes gebildet werden. Diese für die Koksbildung vorgeschlagene Reaktionsfolge stimmt mit in der Literatur /65, 66/ zur Kohlenhydrierung diskutierten Reaktionsschritten überein. Diese Reaktionen dürften auch in den in die katalytische Wirbelschicht eingedüsten Flüssigkeitströpfchen des Rückstandes stattfinden, was durch IR-Untersuchungen gestützt wird. Bei der katalytischen Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht wurde kein Kohlenmonoxid gefunden, dies kann sich unter den dort herrschenden hydrierenden Reaktionsbedingungen leicht zu Methan umsetzen (vgl. Abschnitt 3.5.2).

Zusammenfassend läßt sich für die bei der Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht ablaufenden Reaktionen festhalten: Bei der katalytischen Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht werden im wesentlichen nur die verdampfbaren Komponenten unter den schon bei den Untersuchungen mit den Modellsubstanzen diskutierten Reaktionsbedingungen auf den dort beschriebenen Reaktionswegen zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Daneben läuft eine rein thermische Zersetzung der nicht vergasbaren Rückstandsbestandteile unter Freisetzung von Kohlenmonoxid, -dioxid und Methan ab, wobei ein koksartiger Feststoff entsteht.

3.5.4 Schlußfolgerungen für die Reaktionsführung bei der katalytischen Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht

Die beschriebenen Ergebnisse zeigten, daß bei der Reaktionsführung der katalytischen Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht folgenden auftretenden Problemen besondere Beachtung zu schenken ist, worauf in diesem Abschnitt näher eingegangen werden soll:

- Realisierung eines kontinuierlichen Betriebes der Wirbelschichtanlage
- Eindosierung des Rückstandes in die Wirbelschicht
- Wahl der Reaktionsbedingungen

Auf der Grundlage der Ergebnisse der Diskussion zu diesen Punkten wird schließlich ein Verfahrensschema für eine technische Durchführung der Rückstandsspaltung zu einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Anwendung der Wirbelschichttechnik vorgeschlagen.

Ein wesentliches Problem bei der technischen Realisierung der katalytischen Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht nach dem gewählten Verfahrenskonzept einer direkten Eindüsung des DMT-Rückstandes in die katalytisch wirksame Schicht stellten die für den Rückstand spezifischen thermischen Zersetzungsreaktionen unter den für die Umwandlung der Rückstandsbestandteile zu aromatischen Kohlenwasserstoffen erforderlichen Reaktionsbedingungen und die damit verbundene Bildung eines koksartigen Feststoffes dar. Dieser Feststoff, der sich mit fortschreitender Betriebszeit im Reaktor ansammelt und zu Störungen des Wirbelschichtzustandes führt, muß zur Gewährleistung eines reibungslosen Dauerbetriebes in gewissen Zeitabständen aus dem Reaktor entfernt werden. Es konnte gezeigt werden, daß eine Verfahrensführung mit einem Wechsel zwischen einer Spaltungs- und Regenerationsphase mit dem Abbrennen des im System während der Spaltungsphase gebildeten koksartigen Feststoff mit Luft einen kontinuierlichen Betrieb ermöglicht.

Technisch ließe sich eine kontinuierliche Durchführung der Rückstandsspaltung durch den Einsatz zweier wechselseitig betreibbarer Wirbelschichtreaktoren in der Weise realisieren, daß in einem der Reaktoren der koksartige Feststoff abgebrannt wird, wobei die dabei erzeugte Wärmeenergie zur Aufrechterhaltung der für die Spaltungsreaktion benötigte Reaktionstemperatur herangezogen werden kann. Durch das Abbrennen ist auch eine Regeneration des Katalysators gegeben, so daß er seine Ausgangsaktivität zurückerlangen kann.

Eine weitere verfahrenstechnische Forderung für eine technische Durchführung der Rückstandsspaltung ist das fein verteilte Einbringen des Rückstandes in die Wirbelschicht. Es konnte zwar ein Verfahrensweg aufgezeigt werden, der die Eindosierung der Rückstände ermöglichte, der aber auf die Gegebenheiten des vorhandenen für niedrige Gasdurchsätze klein dimensionierten Wirbelschichtreaktors zugeschnitten war. Der Rückstand war in n-Butylacetat gelöst worden, um eine sehr feine Verteilung des Rückstandes in die Wirbelschicht zu ermöglichen und um thermische Zersetzungsreaktionen bereits in der Düse zurückzudrängen. Bei einer industriellen Durchführung in einem größer dimensionierten und für Störungen weniger anfälligen Wirbelschichtreaktor dürfte es jedoch durch eine äußere Kühlung der Zuführungen zur Düse und entsprechende Anordnung der Zerstäubungsdüse möglich sein, auch unverdünnten Rückstand einzudosieren. Prinzipiell sind die Verhältnisse bei der Rückstandsspaltung mit gewissen Einschränkungen ähnlich denen der technisch realisierten Sprühtrocknung in einer Wirbelschicht. Entsprechend den verdampfbaren Anteilen des Rückstandes ist auch das Lösungsmittel bei der Trocknung verdampfbar, während sich bildende Feststoffagglomerate ähnlich dem koksartigen Feststoff auf den Teilchen der Wirbelschicht ablagern. Über die Anordnung der Zerstäubungsdüse bei der Trocknung von z.B. salzhaltigen Lösungen liegen recht unterschiedliche Angaben vor, so wird sowohl empfohlen, die Zerstäubungsdüse in der Wirbelschicht als auch oberhalb der Wirbelschicht anzuordnen, wobei die günstigste Anordnung nur in jedem Fall experimentell zu ermitteln ist /81/. Bei einer Anordnung in der Schicht wurde die Ausbildung eines Gebietes um die Düse herum beschrieben,

dessen Temperatur niedriger als die der Gesamtwirbelschicht ist und in der jeweils ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt vorliegt, da hier die Flüssigkeit noch nicht vollständig verdampft ist. Die Verhältnisse dürften bei der Rückstandsspaltung ähnlich liegen, da die Verdampfungsleistung der Schicht möglicherweise nicht ausreicht, die verdampfbaren Anteile des Rückstandes sofort vollständig in die Gasphase zu überführen, was sicherlich auch die Ausbildung des Temperaturprofils im Reaktor mitverursachte. Ein weiterer Punkt ist das Auftreffen des Verdünnungsstrahles auf die gegenüberliegende Reaktorwand und die dadurch bedingte Bildung von Verkrustungen wie sie bei der Sprühtrocknung beobachtet werden und auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen auftraten. Zur Lösung dieses Problemes werden vor allem breitere Wirbelschichten vorgeschlagen mit einem Verhältnis von Schichthöhe zu Durchmesser des Reaktors von ungefähr 1 /82/ - beim hier verwendeten Reaktor ca. 4.5 - sowie einem Verhältnis von Gasstrahlänge zu Höhe der Schicht von etwa 0.8 /81/. Zusammenfassend läßt sich zum Problem des Eindosierens des Rückstandes in die Wirbelschicht festhalten: Mit einer gekühlten Düse und einem entsprechend dimensionierten Wirbelschichtreaktor sollte das im Rahmen dieser Arbeit mit spezifischen Problemen des vorhandenen Wirbelschichtreaktor behaftete Verfahrenskonzept einer direkten Eindüsung des Rückstandes in die Wirbelschicht technisch zu realisieren sein.

Auf der Grundlage der vorliegenden Ergebnisse aus der verwendeten Kleinanlage sind folgende Reaktionsbedingungen zur Rückstandsspaltung anzustreben:

- durch den Einsatz saurer Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren mit hydrieraktiven Metalloxiden ist die Gewinnung nicht sauerstoffhaltiger einkerniger Aromaten möglich, wobei Katalysatorbelastungen von mindestens 0.3 g/g-Kat·h realisierbar sind
- die Reaktionstemperaturen sollten zwischen 400 und 500 °C liegen. Temperaturen unter 400 °C sind nicht geeignet, da die Umsätze an hauptsächlich im Rückstand vorhandenen Estergruppen nicht vollständig sind und auch mit der Bil-

dung noch sauerstoffhaltiger Verbindungen zu rechnen ist. Aus energetischen Gründen dürften Temperaturen über 500 °C nicht günstig sein.

- die Spaltung sollte in Gegenwart von Wasserstoff erfolgen, damit unter erhöhtem Wasserstoffpartialdruck eine deutliche Ausbeutesteigerung an dem in die Oxidationsstufe des Katzschmann-Verfahrens rückführbaren p-Xylols erreicht werden kann und eine schnelle Desaktivierung der Katalysatoren verhindert wird. Inwieweit die beobachtete Bildung des koksartigen Feststoffes durch die Wahl von Wasserstoffpartialdrücken, wie sie bei den Kohlehydrierungs- und Hydrocrackverfahren üblich sind, zurückgedrängt werden kann, wurde nicht untersucht, dürfte aber allein aus wirtschaftlichen Gründen nicht anzustreben sein.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Sachverhalte könnte die Spaltung des DMT-Rückstandes zu wiedereinsetzbaren nicht-sauerstoffhaltigen Verbindungen nach dem in Abbildung 18 vorgeschlagenen Verfahrensschema verlaufen:

Zwei wechselseitig auf Reaktions- oder Regenerationsbetrieb schaltbare Wirbelschichtreaktoren A sind das Kernstück der Anlage. Der verflüssigte (oder gegebenenfalls auch gelöste) DMT-Rückstand wird in den Wirbelschichtreaktor eingedüst, wobei eine Anordnung der Düse oberhalb oder in der Schicht möglich ist. In bestimmten Zeitabständen, die durch die Geschwindigkeit der Koksablagerung gegeben sind, wird auf Regenerationsbetrieb umgestellt und die Ablagerungen abgebrannt. Nach der Abtrennung mitgerissener Feststoffteilchen wird das Produktgas aus der Anlage ausgeschleust. Die im Zyklon B anfallenden Katalysatorteilchen können in den Reaktor zurückgeführt werden. Die beim Spaltungsbetrieb entstehenden Produkte verlassen zusammen mit dem Fluidisierungsgas den Reaktor und gelangen zum Abscheidesystem. Die fraktionierte Kondensation der verflüssigbaren Produkte erfolgt in der ersten Stufe in einem Wärmeaustauscher C mit indirekter Wärmeübertragung und anschließend in einer zweiten Stufe in einem Adsorber D. Die in C und D anfallenden Produkte lassen sich dann zu den Einzelsubstanzen durch Destillation und andere Trennverfahren aufarbeiten.

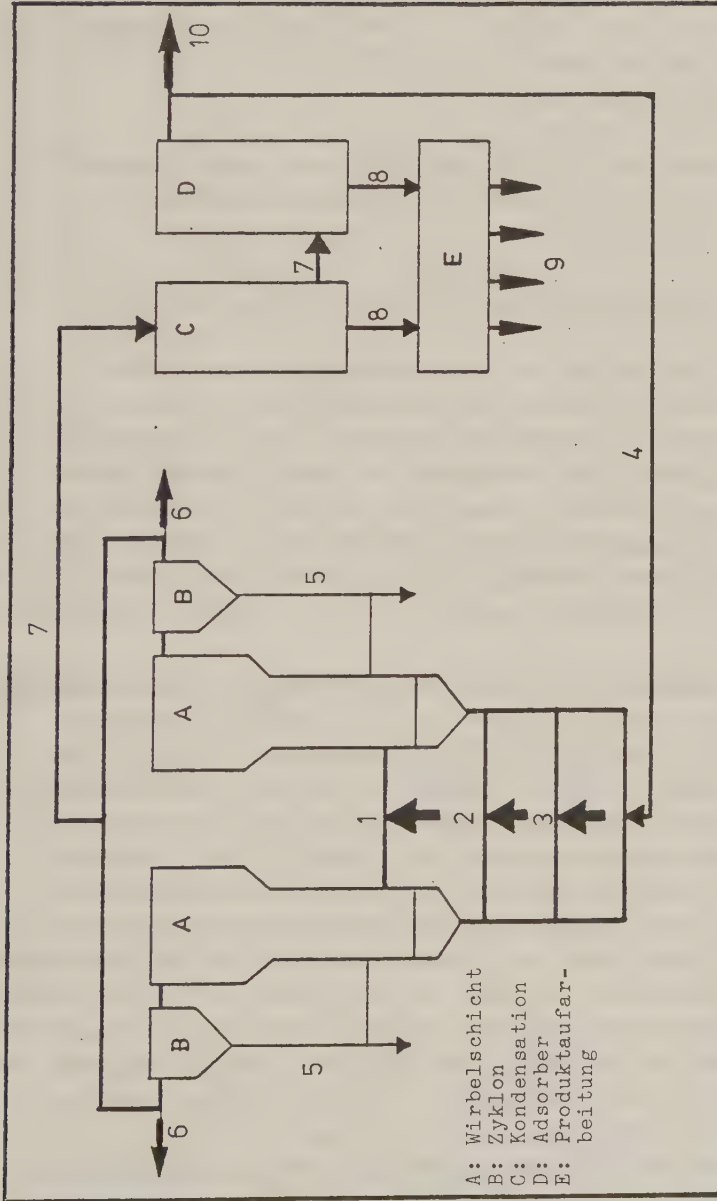


Abbildung 18: Schematische Darstellung einer technischen Wirbelschichtanlage zur Rückstandsspaltung

- Stoffströme:

- 1 Rückstand
- 2 Wasserstoff
- 3 Regenerationsluft
- 4 Kreislaufgas
- 5 Katalysator
- 6 Regenerationsprodukte
- 7 Gase/Dämpfe
- 8 Produkte
- 9 Einzelprodukte
- 10 Abgas

Die verbliebenen Permanentgase werden teilweise ausgeschleust oder zusammen mit dem Fluidisierungsgas mittels eines Umlaufkompressors zum Wirbelschichtreaktor zurückgeführt

Auf Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zum dargestellten Verfahrensprinzip wird in Kapitel 5 eingegangen.

4. SPALTUNG DES DMT-RÜCKSTANDES IN FLÜSSIGER PHASE

Es wird über die in einem Rührautoklaven durchgeführte Rückstandsspaltung in flüssiger Phase berichtet. Einleitend werden die zugrundeliegende Untersuchungsmethodik und die experimentellen Bedingungen erläutert. Anschließend wird die Versuchsanordnung vorgestellt sowie auf den Versuchsablauf, die eingesetzte Analytik und die experimentellen Bedingungen und Ergebnisse dieser Untersuchungen eingegangen. Schließlich erfolgt eine Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

4.1. Untersuchungsmethodik und experimentelle Bedingungen

Die Spaltung des DMT-Rückstandes wurde ergänzend zu den Versuchen in der Wirbelschicht in einem Rührautoklaven in flüssiger Phase vorgenommen, wobei Reaktionsbedingungen in Anlehnung an diejenigen der Kohleverflüssigungsverfahren angewandt wurden. Den Untersuchungen lag der Gedanke zugrunde, daß durch die Anwendung hoher Wasserstoffpartialdrücke oder den Einsatz eines wasserstoffübertragenden Lösungsmittels die bei der Rückstandsspaltung beobachtete Bildung eines koksartigen Feststoffes verhindert werden könnte, da analog zu den Verhältnissen der Kohlehydrierung sich die möglicherweise primär gebildeten freien Radikale unter Wasserstoffaufnahme zu niedermolekularen Verbindungen anstelle des hochmolekularen Feststoffes umsetzen würden. Ein weiterer Grund für die Rückstandsspaltung in flüssiger Phase war, daß zwar eine rein thermische Spaltung der in den Rückstandsbestandteilen vorhandenen sehr stabilen Aryl-Arylbindungen unter den Kohlehydrierungsbedingungen

nicht zu erwarten, jedoch eine hydrogenolytische Spaltung in Gegenwart eines Katalysators unter diesen Bedingungen nicht auszuschließen war

Vor dem Hintergrund dieser Überlegungen wurde zunächst in Voruntersuchungen die Spaltung des DMT-Rückstandes bei Wasserstoffdrücken bis 120 bar an einem in verflüssigten Rückstand suspendierten Katalysator durchgeführt. Es trat jedoch weiterhin die Bildung des koksartigen Feststoffes auf, so daß es zu großen experimentellen Schwierigkeiten (z.B. Festbacken des Rührers) kam. Aufgestellte Massenbilanzen zeigten, daß eine quantitative und reproduzierbare Erfassung der Produkte nicht möglich war. Auf diese Versuche wird daher nicht näher eingegangen. Für die weiteren Untersuchungen im Rührautoklaven wurde deshalb der Weg über die Umsetzung des in einem wasserstoffübertragenden Lösungsmittel gelösten Rückstandes gewählt. Ihr Ziel war, den Einfluß dieses wasserstoffübertragenden Lösungsmittels auf die bei der Rückstandsspaltung ablaufenden Reaktionen, insbesondere auf die Koksbildung zu untersuchen.

Für die hydrierende Umsetzung von Kohle in wasserstoffübertragenden Lösungsmitteln wird meist Tetralin eingesetzt /83, 84/, da seine chemischen /85-88/ und physikalischen /89/ Eigenschaften sehr gut bekannt sind. So wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls Tetralin ausgewählt. Das eingesetzte Tetralin (Aldrich) hatte folgende gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung: 95.05 Ma. % Tetralin, 1.44 Ma. % trans-Dekalin, 2.44 Ma. % cis-Dekalin, 0.64 Ma. % Naphthalin, 0.43 Ma. % unbekannte Verbindung.

Einen Überblick über die gewählten Versuchsbedingungen bei den zur Rückstandsspaltung durchgeführten Untersuchungen gibt die Tabelle 8.

In Vorversuchen bei einer Standardbedingung wurde die prinzipielle Durchführbarkeit der katalytischen Rückstandsspaltung in Tetralin überprüft, insbesondere im Hinblick auf die Bildung des koksartigen Feststoffes und unter den unterschiedlichen Katalysatoren ein geeigneter

Tabelle 8: Überblick über die Reaktionsbedingungen bei der Rückstandsspaltung in flüssiger Phase

Reaktionstemperatur	380 bis 450°C
Wasserstoffpartialdruck	0 ¹⁾ bis 79.6 bar
Einsatzstoff/Lösungsmittel	1 : 5
Katalysatormasse	5 Ma.% des Einsatzstoffes
Katalysatorsysteme	MoO ₃ -CoO/Al ₂ O ₃ ^{2,3)} MoO ₃ /Al ₂ O ₃ ²⁾ 0.1% Pt/Al ₂ O ₃ ⁴⁾ Zeolith MZ-3 ⁵⁾ Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ ⁴⁾ Ni/Al ₂ O ₃ ⁶⁾ 0.5% Pd/Al ₂ O ₃ ⁶⁾
Reaktionszeiten	bis 4 h
Rührerdrehzahl	850 min ⁻¹

- 1) In Fällen, wo kein Wasserstoff vorlag, wurde in einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet
- 2) Katalysatoren entsprechend den Wirbelschichtkatalysatoren (vgl. Tabelle 3)
- 3) Ein weiterer Katalysator mit unterschiedlichem Metalloxidgehalt (vgl. Tabelle 9)
- Alle weiteren Katalysatoren sind kommerzielle Katalysatoren der 4) Kali-Chemie 5) Akzo Chemie 6) Ruhrchemie AG
- Zahlreiche Versuche wurden bei folgender Standardbedingung durchgeführt:

Reaktionstemperatur:	450°C
Wasserstoffpartialdruck:	29.9 bar
Menge an Einsatzstoff:	20 g
Menge an Tetralin:	100 g
Katalysatormasse:	1 g
Reaktionszeit:	2 h

Kontakt ausgewählt. Als geeignet erwies sich ein $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ Katalysator, dessen Eigenschaften in der Tabelle 9 aufgeführt sind.

Tabelle 9: Eigenschaften des $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators¹⁾

Katalysator	$\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$
Träger	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vgl. Tabelle 3)
Gehalt an Metalloxid- komponenten	5.85 Ma.% MoO_3 1.08 Ma.% CoO
Teilchendurchmesser	0.1 bis 0.16 mm
BET-Oberfläche	253.6 m^2/g
Porenvolumen zwischen 1.5 und 50 nm	0.279 cm^3/g
Oberfläche zwischen 1.5 und 50 nm	199.1 m^2/g
mittlerer Porenradius zwischen 1.5 und 50 nm	2.8 nm
Schüttgewicht	0.95 g/ml

¹⁾ Der Katalysator war nach einer Vorschrift der Ruhrchemie AG, Oberhausen hergestellt worden

Um Informationen über das Verhalten des Tetralins unter den später zu realisierenden Bedingungen der Rückstandsspaltung zu erhalten, wurde eine Versuchsreihe mit reinem Tetralin durchgeführt, wobei besonders die erzielten Produktverteilungen im Hinblick auf bei der Rückstandsspaltung zu erwartenden Produkte beobachtet wurde. Es wurde auch ungelöster Rückstand umgesetzt, um dessen Produkte im Rührautoklaven bei gleichen Bedingungen zu ermitteln.

Die folgenden Modellsbstanzzen wurden eingesetzt, um anhand der zu erhaltenen Produktverteilungen Rückschlüsse auf die bei den Rückstandsspaltung in Tetralin ablaufenden Reaktionen zu ziehen:

- p-Toluylsäuremethylester (siehe Tabelle A5)
- Benzoessäurebenzylester (Fluka 98%)
- Dimethylterephthalat (Fluka 97%)
- Biphenyl (Merck 98%)
- Biphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester (Fluka 97%)

Bei den Versuchen zur Spaltung des DMT-Rückstandes in Tetralin wurden die drei zur Verfügung stehenden DMT-Rückstände R-I, R-II und R-III eingesetzt. Dabei wurde an dem Rückstand R-I der Einfluß des Katalysators, der Reaktions-temperatur, des Wasserstoffpartialdruckes und der Reaktions-zeit auf die Produktverteilung untersucht, während mit den beiden anderen Rückständen R-II und R-III vergleichende Untersuchungen bei der Standardbedingung durchgeführt wurden. Weiterhin wurde ein vorhydrierter Rückstand eingesetzt; dieser Zusatzuntersuchung lag die Überlegung zugrunde, daß durch eine Teilhydrierung der im Rückstand enthaltenen aromatischen Ringe der Biphenylstrukturen eine anschließende katalytische Spaltung in niedermolekulare Einheiten erleichtert wird. Der Rückstand R-I wurde dazu zuerst in n-Butylacetat gelöst und bei 220 °C und einem konstanten Wasserstoffpartialdruck von 112 bar 6h in Gegenwart eines 5% Pd auf γ -Al₂O₃-Katalysators im Rührauto-klaven vorhydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Butylacetat abdestilliert und der verbliebene hydrierte Rückstand in Tetralin gelöst und bei der Standardversuchs-bedingung umgesetzt.

Um den Einfluß des Tetralins auf die Rückstandsspaltung besser beurteilen zu können, wurde ein Versuchsreihe mit einem ebenfalls hochsiedenden aromatischen Lösungsmittel und zwar 1-Methylnaphthalin, das nicht als wasserstoffübertra-gendes Medium wirkt, durchgeführt.

4.2 Versuchsanordnung

Der Aufbau der Versuchsanordnung ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt. Genaue Angaben zu den verwendeten Geräten enthält die Spezifikationsliste (Tabelle A4 Anhang). Die Apparatur setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

- Gasversorgung
- Reaktor
- Produktsammelsystem
- Analytik
- Meß- und Regeltechnik

Die Gase Stickstoff und Wasserstoff werden aus Stahlflaschen über Druckminderer und die Absperrventile V-1 und 2 zum Reaktor geleitet. Als Reaktor dient ein 300 ml Hochdruckautoklav (Autoclave Engineers) mit einem Magnetantrieb für die Rührwelle. Die Welle des Rührers ist als Hohlwelle ausgebildet, die im Bereich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels und an der Turbine mit Löchern versehen ist. Bei hohen Drehzahlen wird das Gas aufgrund der auftretenden Zentrifugalkräfte an der Hohlwelle angesaugt und über die Turbine verteilt. Damit die Flüssigkeit nicht mit dem Rührer rotiert, taucht ein am Reaktordeckel verschraubter Strombrecher in die Flüssigkeit ein. Außerdem ist der Reaktor mit Anschlüssen für die Gaszufuhr, das Einbringen von Einsatzstoffen sowie zum Ablassen der Gasphase und zur Entnahme von Flüssigkeitsproben versehen. Die Beheizung des Reaktors erfolgt von außen über einen Heizmantel. Die Reaktionstemperatur wird über ein im Reaktionsraum befindliches Thermoelement gemessen. Die Kühlung des Reaktionssystems ist über eine im Reaktor befindliche Kühlschlange möglich. Außerdem kann nach dem Entfernen des Heizmantels durch Anblasen mit Luft das Reaktionssystem schnell abgekühlt werden. Der Reaktionsdruck wird über das Manometer PI-1 ermittelt. Als Sicherheit gegen einen unerwarteten Druckanstieg ist eine Berstscheibe (395 bar) vorhanden. Über das Ventil V3 läßt sich das Reaktionssystem entspannen und die Reaktionsgase zum Gassammelgefäß (B-1) leiten. Dieses Gasometer besteht aus einer mit einem Niveaugefäß verbundenen 10 l-Vorratsflasche, die

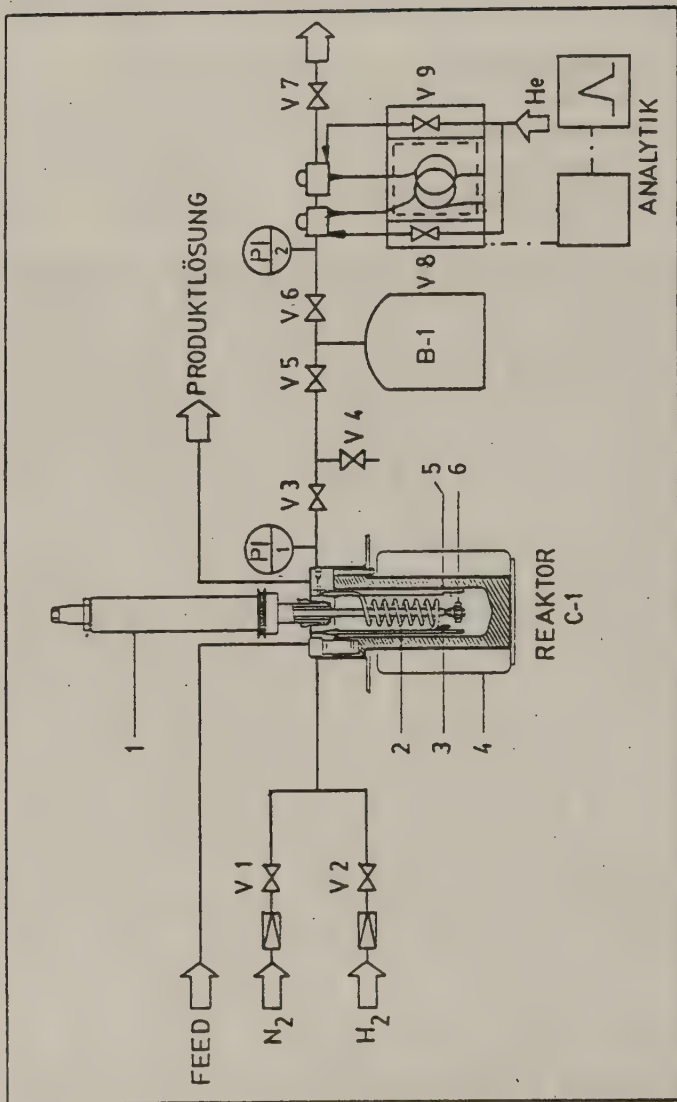


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Rückstandsspaltung in flüssiger Phase - 1) Magnetantrieb 2) Kühlschlange 3) Thermoelementhülle 4) Heizmantel 5) Strombrecher 6) Turbine -

vor dem Einleiten des Gases mit Sperrflüssigkeit gefüllt wird. Die Bestimmung des Gesamtgasvolumens erfolgt durch Messung des verdrängten Flüssigkeitsvolumens. Aus dem Gasometer wird das Produktgas zur Analyse durch die beiden Gasprobenschleifen des Gaschromatographen gedrückt

4.3 Versuchsablauf

Die Versuche wurden satzweise wie folgt durchgeführt: Zunächst wurde der Reaktor mit den Einsatzstoffen gefüllt und gegebenenfalls Katalysator zugegeben. Dann wurde der Reaktor verschlossen, evakuiert, mit Stickstoff gespült und mit Wasserstoff auf Dichtigkeit geprüft. Anschließend wurde der unter den gewünschten Reaktionsbedingungen entsprechende Gasdruck bei Raumtemperatur eingestellt, der Rührer in Betrieb genommen und das Reaktionssystem möglichst schnell auf Reaktionstemperatur gebracht. Die Reaktionstemperatur wurde über die gesamte Reaktionszeit konstant gehalten und der Druckanstieg im Reaktor beobachtet. Nach Ende der gewählten Reaktionszeit wurde schnell mit Hilfe des Gebläses unter Entfernung des Heizmantels und Luftkühlung auf Raumtemperatur abgekühlt. Typische Temperatur- und Druckverläufe über die Versuchszeit zeigt Abbildung 20.

Nach dem Abkühlen wurde das gesamte Produktgas in das Gasometer gedrückt und zur weiteren Untersuchung dort gesammelt. Der Reaktor wurde dann geöffnet und die Reaktionslösung entnommen. Das Reaktionssystem wurde mit Aceton gereinigt, die Waschflüssigkeit mit der Reaktionslösung vereinigt und die Gesamtmenge bestimmt. Das Vorgehen bei der Aufarbeitung der Produkte ist schematisch in Abbildung 21 wiedergegeben.

Die gasförmigen Produkte wurden nach der Volumenbestimmung qualitativ und quantitativ gaschromatographisch analysiert. Die Produktlösung wurde zunächst filtriert und die Feststoffe (Koks, Katalysator) abgetrennt. Vom erhaltenen Filtrat wurde eine Probe entnommen, n-Heptan als innerer Standard zugesetzt und dann gaschromatographisch analysiert. Das restliche Filtrat wurde bei 250 °C im Wasserstrahlvakuum

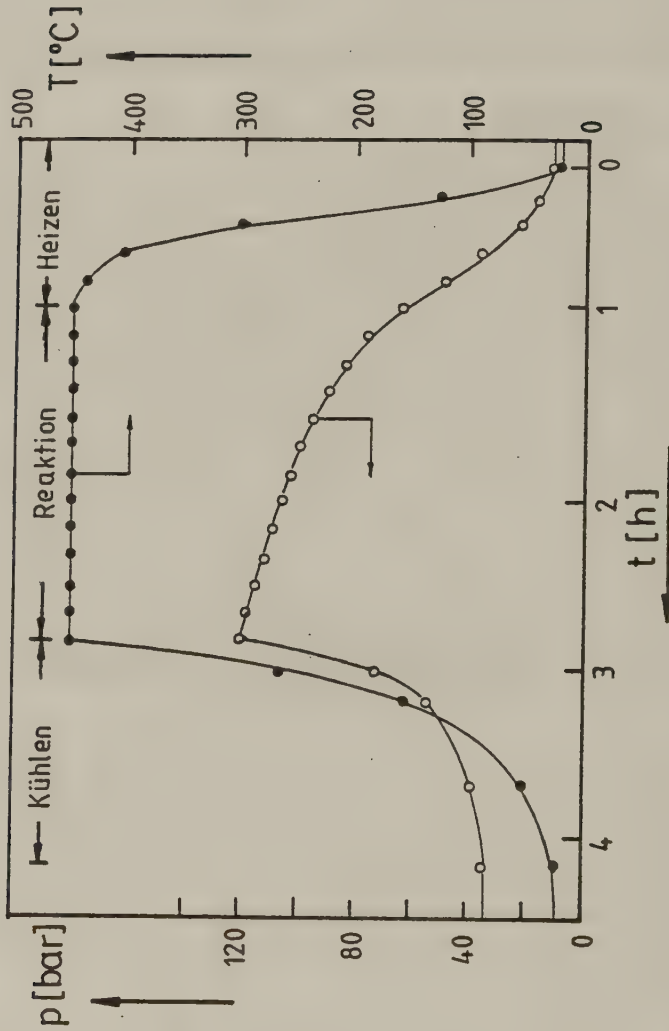


Abbildung 20: Temperatur- und Druckverlauf mit fortschreitender Versuchszeit
(Versuch RA24)

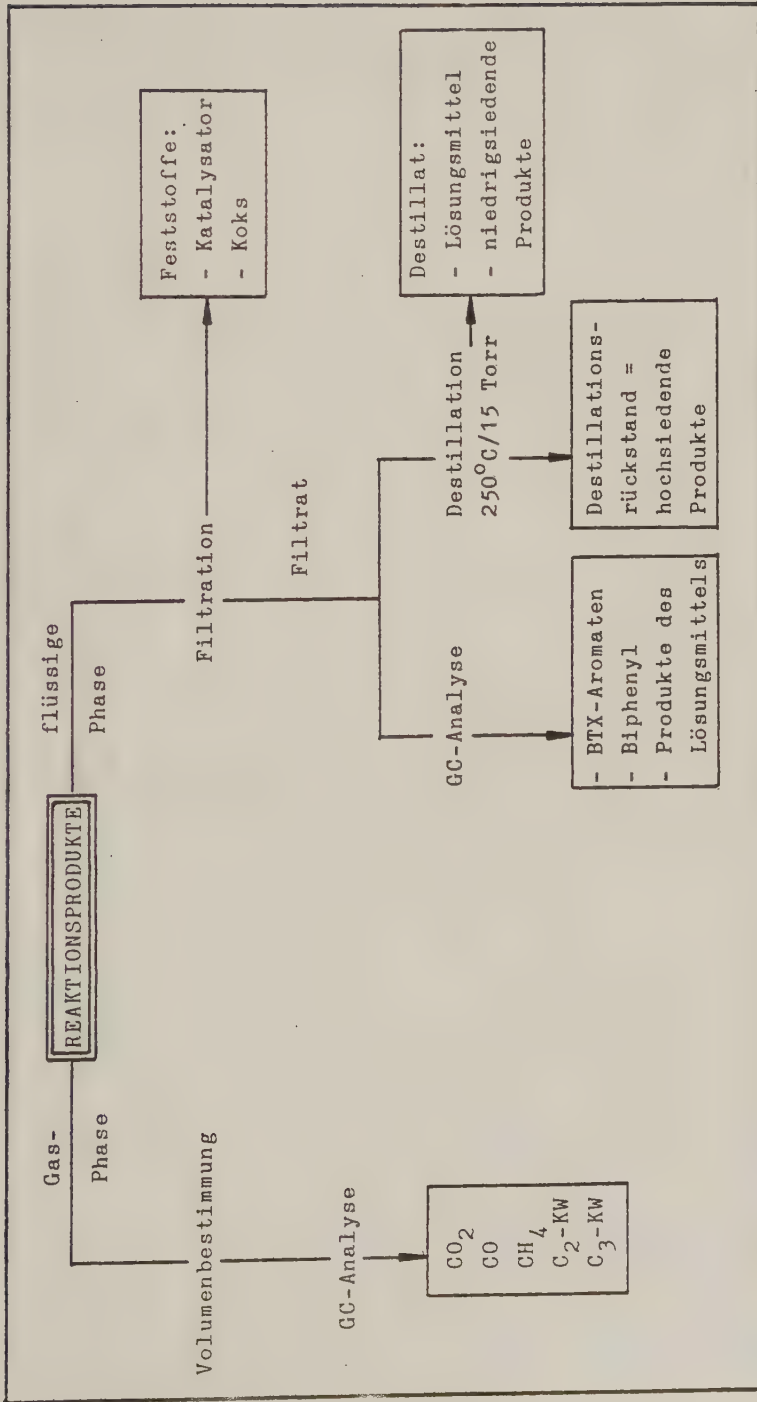


Abbildung 21: Produktaufarbeitung

destilliert. Das Destillat, das hauptsächlich aus dem Lösungsmittel und niedrigsiedenden Produkten bestand, wurde ebenso mengenmäßig erfaßt, wie die im Destillationskolben verbliebenen hochsiedenden Produkte, die im folgenden als Destillationsrückstand bezeichnet werden.

4.4 Analytik

Das Produktgas wurde mit Ausnahme des Wasserstoffes mittels eines Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD), der zwei Trennsäulen besaß, quantitativ analysiert:

- Kohlendioxid, C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffe auf einer Porapak Q-Säule
- Kohlenmonoxid und Methan auf einer Molsieb 13X-Säule

Die Analysenbedingungen, Retentionszeiten und stoffspezifischen Korrekturfaktoren sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Vor jedem Versuch wurde eine Absoluteichung für Methan, Kohlenmonoxid und -dioxid mit einem Gasgemisch bekannter Zusammensetzung vorgenommen. Die Konzentrationen an Methan, C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und -dioxid wurden zunächst in Volumenprozent und daraus die Gesamtmenge der einzelnen Komponenten entsprechend den bereits in 3.2.1 abgeleiteten Beziehungen bestimmt.

Die in der Produktlösung vorhandenen Produkte wurden auf zwei mit Flammenionisationsdetektoren (FID) versehenen Gaschromatographen analysiert. Auf der schon bei den Wirbelschichtversuchen (vgl. 3.1.3) eingesetzten Silicon DC200-Trennsäule wurde auf sauerstoffhaltige aromatische Verbindungen wie z.B. p-Toluylsäuremethylester und p-Toluylaldehyd untersucht. Die Bestimmung von Biphenyl und von Reaktionsprodukten der eingesetzten Lösungsmittel erfolgte zusammen mit den bei der Rückstandsspaltung entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffen auf einer OV-101-Kapillarsäule. Die Analysenbedingungen, Retentionszeiten und Korrekturfaktoren hierfür sind in der Tabelle 11 aufgeführt. Die einzelnen Produkte wurden anhand ihrer Retentionszeiten identifiziert. Die Abbildung A2 (Anhang) zeigt ein typisches, bei der Ana-

Tabelle 10: Analysenbedingungen, Retentionszeiten und Korrekturfaktoren für die gaschromatographische Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte
-Korrekturfaktoren bezogen auf 1) CO₂ 2) Methan-

Nr.	Trennsäule	Analysenbedingungen	Detektor	Substanz	ca. t _R /min	f
1	Porapak Q 100/120 mesh Länge: 2 m ø : 1/8"	40 ml He/min 2 min isotherm 30°C, dann 15°C/min bis 150°C 2 ml Probeschleife Injektor: 110°C Detektor: 150°C 275 mA	WLD	CO ₂ Äthan Propan	1.92 5.20 10.07	1.00 0.94 ¹⁾ 0.75 ¹⁾
2	Molekular- sieb 13X 60/80 mesh Länge: 4 m ø : 1/8"	40 ml He/min isotherm 70°C 2 ml Probeschleife Injektor: 110°C Detektor: 150°C 275 mA	WLD	Methan CO	4.67 6.42	1.00 0.85 ²⁾

lyse der Produkte der Spaltungsversuche in flüssiger Phase (Tetralin) erhaltenes Chromatogramm. Die Mengen der einzelnen Komponenten der Produktlösung ergaben sich nach der Beziehung (3-4).

Die Werte für die nach den im Abschnitt 3.3.1 angegebenen Beziehungen (3-5) bis (3-6) zu berechnenden Produktausbeuten und Umsätze stützen sich auf die gaschromatographisch ermittelten Mengen an einzelnen Produkten und die Einwaage an Einsatzstoff, so daß die Fehler in der Größenordnung wie bei den Wirbelschichtversuchen (vgl. Abschnitt 3.3.2) liegen. Die Massenbilanzierung wies teilweise ein Defizit insbesondere für die rückstandsseitige Massenbilanz auf, was durch Verluste bei der über eine Reihe von Einzelschritten laufenden Produktaufarbeitung insbesondere der hochsiedenden Produkte zu erklären ist

4.5 Experimentelle Ergebnisse

Auf die Ergebnisse der in flüssigen Phase durchgeführten Versuchsreihen wird eingegangen:

- Vorversuche zur Durchführbarkeit der Rückstandsspaltung in Tetralin, zur Katalysatorauswahl und zur Umsetzung des reinen Tetralins und des DMT-Rückstandes
- Spaltungsversuche mit den Modellsubstanzen
- Versuche mit dem Rückstand R-I zum Einfluß des Katalysators, der Temperatur, des H_2 -Partialdruckes und der Reaktionszeit auf die Produktverteilung
- Umsetzungen der unterschiedlichen Rückstandsproben in Tetralin
- Rückstandsspaltungsversuche in 1-Methylnaphthalin

Die Betriebsbedingungen und Ergebnisse in Form der Produktverteilungen und Umsätze der einzelnen Versuche sind in den Tabellen A24 bis A32 (Anhang) zusammengefaßt

4.5.1 Voruntersuchungen zur Rückstandsspaltung in flüssiger Phase

Die prinzipielle Durchführbarkeit der katalytischen Rückstandsspaltung in Tetralin wird behandelt, dabei wird auf die Katalysatorauswahl eingegangen und das Verhalten des ungelösten Rückstandes und des Tetralins unter den im Abschnitt 4.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen erläutert

Durchführbarkeit der Rückstandsspaltung in Tetralin

Bei der Standardbedingung (vgl. Tabelle 8) wurde in Tetralin gelöster Rückstand R-I an den verschiedenen Katalysatoren eingesetzt. Die Bedingungen und Ergebnisse dieser Versuchsreihe enthält Tabelle A24 (Anhang).

Wesentlich war, daß bei Einsatz von Tetralin die Bildung des koksartigen Feststoffes bei der Rückstandsspaltung fast vollständig unterblieb. Die auf den eingesetzten Rückstand bezogenen Ausbeuten A_R an Feststoffen ließen sich unter der später verifizierten Annahme (vgl. Abschnitt 5.5.2), daß die Feststoffe fast ausschließlich aus dem Rückstand entstehen, zu weniger als 3.5% bestimmen

In der Produktlösung ließen sich folgende Verbindungen nachweisen: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, p-Xylol, o-Xylol, Indan, Butylbenzol, trans- und cis-Dekalin, 1-Methylindan, Naphthalin, Biphenyl sowie nicht umgesetztes Tetralin; einige Verbindungen konnten nicht identifiziert werden. Die Gasphase enthielt Kohlendioxid, -monoxid, Methan, C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe.

Die erhaltenen Produkte waren sowohl der Umsetzung des Rückstandes -Benzol, Toluol, Xylole, Biphenyl, Kohlendioxid, -monoxid, Methan und C_2 -Kohlenwasserstoffe- als auch einer teilweisen Umwandlung des Tetralins von etwa 30% zu aufgrund der Literatur /85-88/ zu erwartenden Produkten (vgl. Abschnitt 4.5.1.4) -Toluol, Ethylbenzol, Indan, Butylbenzol, trans- und cis-Dekalin, 1-Methylindan, Naphthalin- zuzuordnen.

Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung blieb nach der Destillation stets ein hochsiedender Anteil im Destillationskolben zurück, der zwischen 8.3 und 13.0 Ma.% der Gesamtein-satzmenge an Tetralin und Rückstand ausmachte. Die Gesamt-massenbilanzen für die Rührautoklavenversuche gingen durch-weg zu besser als 98% auf. Somit konnte im Rahmen der Meß-genauigkeit davon ausgegangen werden, daß eine nahezu voll-ständige Erfassung der Produkte gegeben war

Auswahl eines geeigneten Katalysators

Die mit den unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß unter den gewählten Bedingungen der Anteil des hochsiedenden zähflüssigen Destillationsrück-standes der Produktaufarbeitung an den γ - Al_2O_3 -Trägerkataly-satoren mit Kobalt- und Molybdänoxid als Hydrierkomponenten deutlich niedriger lag als an den anderen Katalysatoren. Mit Ausnahme der niedrigeren BTX-Ausbeuten am Pd- und Pt-Kataly-sator lagen die Ausbeuten an den restlichen Katalysatoren für die BTX-Aromaten in annähernd gleichen Größenordnungen. Für alle weiteren Untersuchungen im Rührautoklaven wurde der als MoO_3 - $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bezeichnete Katalysator des Versuches RA24 ausgewählt.

Verhalten des ungelösten Rückstandes R-I

Die Reaktionsbedingungen und Produktverteilungen von Umset-zungen mit reinem ungelöstem Rückstand R-I im Rührautoklaven bei 450 °C in Gegenwart und Abwesenheit von H_2 ohne Kataly-sator sind in Tabelle A25 (Anhang) wiedergegeben. Die in Versuch RA 4 ermittelten Ausbeuten an BTX-Aromaten und Bi-phenyl sind aufgrund der schon in Abschnitt 4.1 erwähnten experimentellen Schwierigkeiten nur von bedingter Aussage-kraft. Im Reaktor trat wieder die Bildung des koksartigen Feststoffes auf. Er machte mehr als 50 Ma.% des eingesetzten Rückstandes aus. Die angegebene Ausbeute an Feststoff bein-haltet neben dem koksartigen Feststoff auch Anteile nicht umgesetzt, verdampfbarer Rückstandsbestandteile, da eine quantitative Abtrennung dieser im Reaktor verbliebenen Be-

standteile nicht möglich war. Unter den gasförmigen Produkten (insgesamt ca. 27 Ma.%) war jeweils Kohlendioxid mit rund 21.4 Ma.%, gefolgt von Kohlenmonoxid mit rund 4.5 Ma.% und Methan mit 1 Ma.% vertreten. Die Ausbeuten an BTX-Aromaten machten zusammen 4.7 Ma.% aus, wobei Toluol das Hauptprodukt war. Ein Einfluß des Wasserstoffes auf die Produktverteilung war nicht feststellbar.

Verhalten des Tetralins unter den Bedingungen der Rückstandsspaltung

Die Betriebsbedingungen und die erhaltenen Produktverteilungen sowie Umsätze der Versuche mit reinem Tetralin sind in den Tabellen A26 und A27 (Anhang) enthalten.

Der Tetralinumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur und dem Partialdruck des gasförmigen Wasserstoffes, sowohl bei den Versuchen mit und ohne Katalysator ist in der Abbildung 22 wiedergegeben. Das Tetralin war unter den eingestellten Bedingungen recht stabil, so war erst oberhalb 400 °C ein merklicher Zerfall zu beobachten, der auch bei 450 °C noch recht niedrig blieb und nach vierstündiger Reaktionszeit bei der katalytischen Umsetzung 36.5% erreicht. In Gegenwart des Katalysators lag der Umsatz deutlich höher als bei der rein thermischen Umsetzung. Ein signifikanter Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes auf den Tetralinumsatz war innerhalb des untersuchten Druckbereiches nicht feststellbar. Die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur und dem H₂-Partialdruck für die wichtigsten Produkte bei der katalytischen Tetralinumsetzung zeigen Abbildungen 23 bis 25. In der Gasphase wurden in geringen Mengen C₁-C₃-Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Insgesamt lag die Ausbeute an gasförmigen Reaktionsprodukten weit unter 1%.

In der Flüssigphase wurden als Hauptprodukte 1-Methylindan und Naphthalin gefunden, daneben noch in geringeren Konzentrationen n-Butylbenzol, Toluol, Ethylbenzol, n-Propylbenzol, Indan, trans- und cis-Dekalin und drei nicht identifizierte Substanzen mit sehr geringen Anteilen.

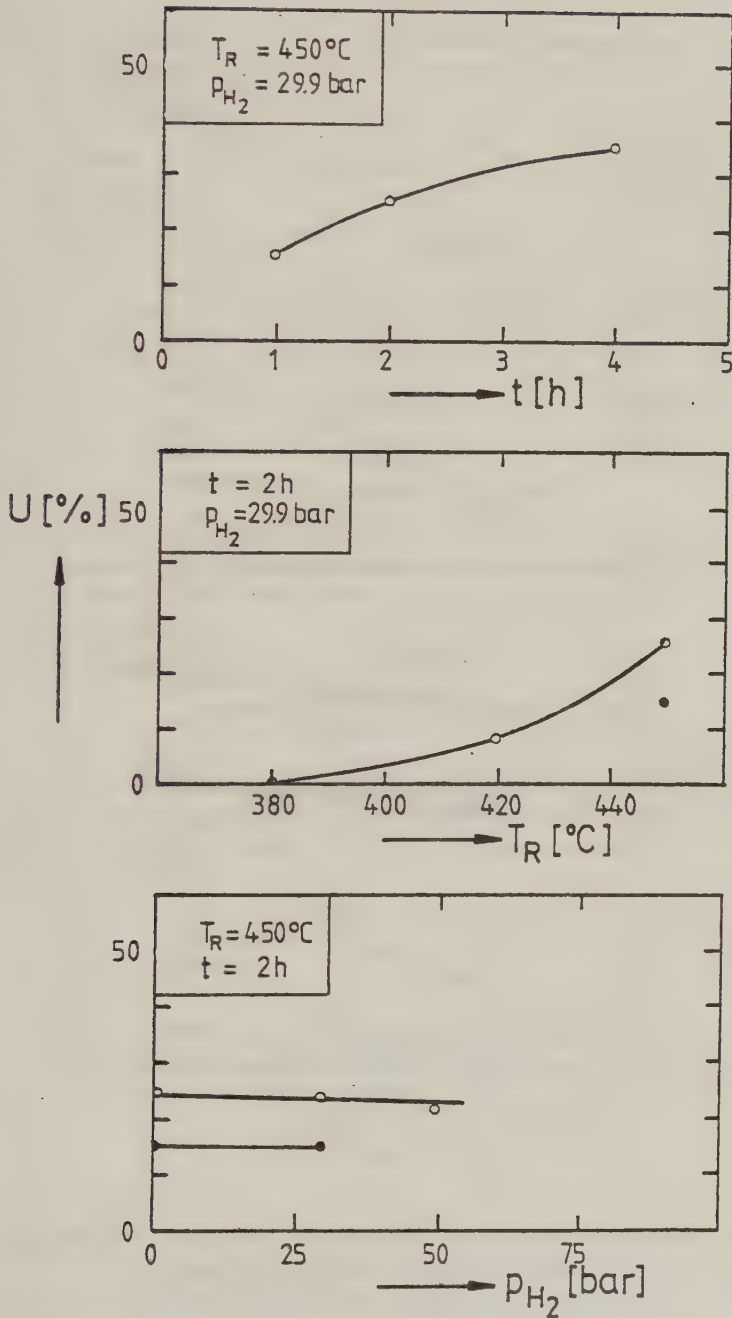


Abbildung 22: Tetralinumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur und dem H_2 -Partialdruck mito /ohne $\bullet$ MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator

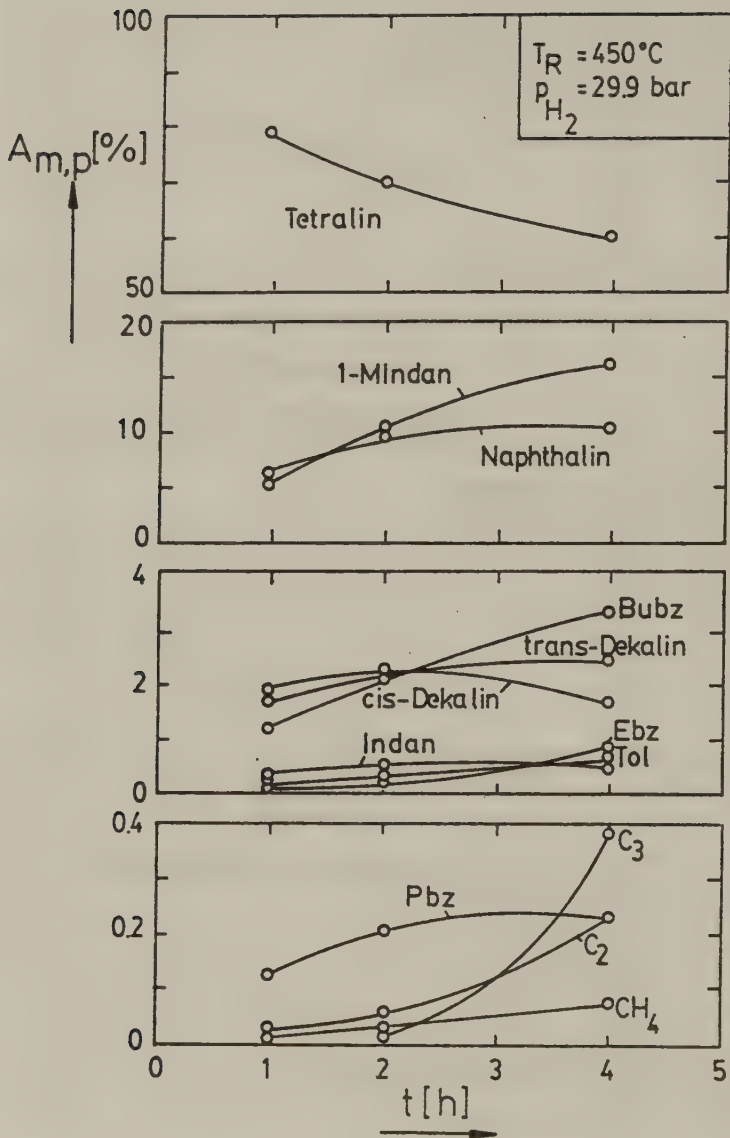


Abbildung 23: Einfluß der Reaktionszeit auf die Produktverteilung bei der Tetralinumsetzung am $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (1-MIndan: 1-Methylindan; Bubz: Butylbenzol; Ebz: Ethylbenzol; Tol: Toluol; Pbz: Propylbenzol)

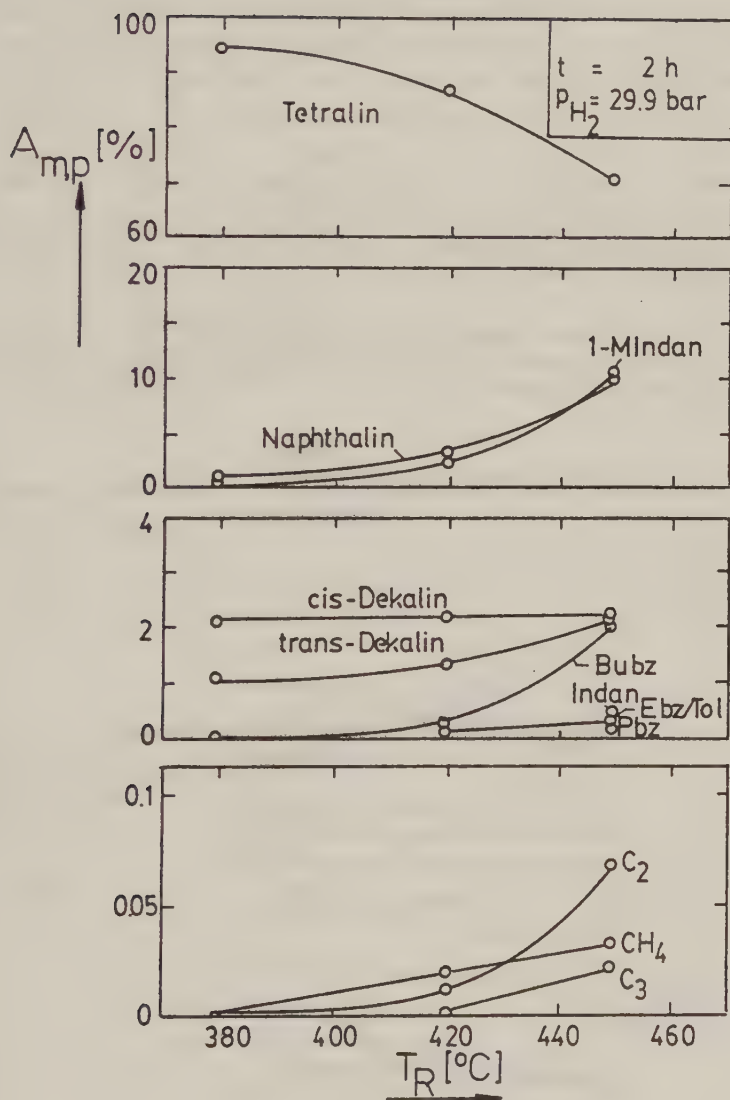


Abbildung 24: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung bei der Tetralinumsetzung am MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator (1-Mindan: 1-Methylindan; Bubz: Butylbenzol; Ebz: Ethylbenzol; Tol: Toluol; Pbz: Propylbenzol)

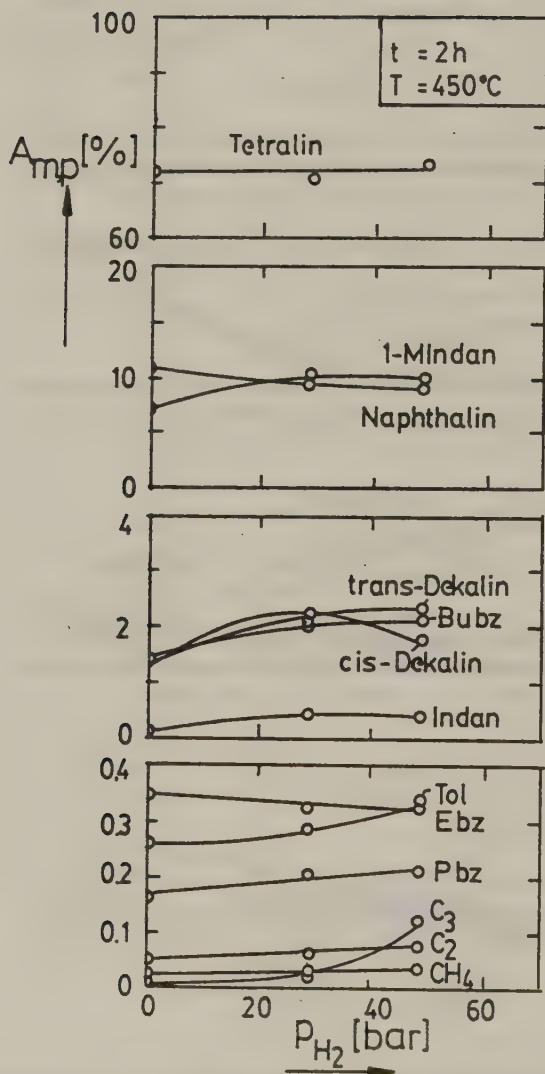


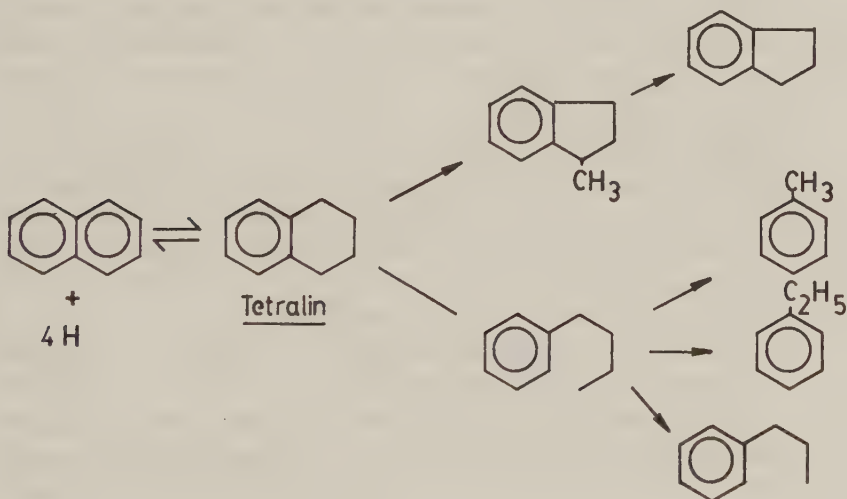
Abbildung 25: Einfluß des H_2 -Partialdruckes auf die Produktverteilung bei der Tetralinumsetzung am MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator (1-Mindan: 1-Methylindan; Bubz: Butylbenzol; Tol: Toluol; Ebz: Ethylbenzol; Pbz: Propylbenzol)

Die Ausbeuten an Feststoffen lagen unter 0.4 Ma.%. Die Massenbilanzen gingen zu besser als 96% auf, so daß von einer nahezu vollständigen Produkterfassung ausgegangen werden kann.

Aufgrund der erhaltenen Produktverteilungen lassen sich analog zu den in der Literatur /85-88/ diskutierten Reaktionsmechanismen folgende Hauptreaktionen des Tetralins annehmen:

- Dehydrierung zu Naphthalin
- Isomerisierung zu 1-Methylindan
- Crackreaktionen zu C₁- bis C₄-Aromaten, C₁- bis C₃-Alkanen und Indan

Diese Einzelreaktionen lassen sich zu folgendem Reaktionsschema zusammenfassen:



Die Hydrierung bzw. Disproportionierung von Tetralin zum Dekalin wird in der Literatur /90/ ebenfalls diskutiert. Ob die Dekaline wirkliche Produkte der Umsetzung sind oder aus der Verunreinigung des Tetralins stammen, läßt sich nicht eindeutig klären.

Bei Einsatz des Katalysators nahm unter gleichen Reaktionsbedingungen die Dehydrierung zu Naphthalin sowohl in Gegenwart und Abwesenheit von Wasserstoff zu. Dies galt in geringerem Maße auch für die Crackreaktionen.

Der Wasserstoffpartialdruck hatte im untersuchten Druckbereich keinen wesentlichen Einfluß auf die erzielbare Produktverteilung.

Bei Reaktionstemperaturen bis 420 °C wurden zunächst nur das Butylbenzol, das 1-Methylindan sowie das Naphthalin gebildet. Erst bei 450 °C traten die weiteren Folgeprodukte in geringen Konzentrationen auf. Ihre Gesamtausbeute erreichte selbst bei der Reaktionszeit von 4h nur maximal 2.5 Ma.%.

Im Hinblick auf die Umsetzung des in Tetralin gelösten Rückstandes läßt sich zusammenfassend feststellen: Tetralin ist als wasserstoffübertragendes Lösungsmittel gut geeignet, da es zum einen unter den Bedingungen der Rückstandsspaltung thermisch und katalytisch recht stabil ist, und zum anderen nur zu sehr geringen Anteilen Produkte (Toluol, C₁ bis C₃-Kohlenwasserstoffe) liefert, die auch bei der Rückstandsspaltung entstehen. Dies erlaubt eine gute Abtrennung der Rückstandsspaltprodukte und somit die bilanzmäßige Erfassung der rückstandsstämmigen Komponenten der Produktlösung.

4.5.2 Katalytische Spaltung der Modells-substanzen in Tetralin

Die Reaktionsbedingungen, Umsätze und auf den Gesamteinsatz bezogenen Produktausbeuten für die Versuche mit den Modells-substanzen p-Toluylsäuremethylester (pTE), Benzoessäureben-

zylester (BBE), Dimethylterephthalat (DMT), Biphenyl und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester (BDD) sind in der Tabelle A28 (Anhang) zusammengefaßt.

Die für die einzelnen Einsatzprodukte bestimmten Umsätze und Selektivitäten zu den gaschromatographisch erfaßten Produkten enthält die Tabelle 12. Das durchweg recht große Defizit in der Selektivitätsbilanz beruht vor allem auf dem Vorhandensein mit der Analytik nicht erfaßbarer Verbindungen wie z.B. aufgrund der Säurezahl nachgewiesener Carbonsäuren und im Falle des Biphenyls auf dem sehr geringen Umsatz, der ein nur sehr beschränkte Aussagekraft der einzelnen Selektivitätswerte zuläßt.

Tabelle 12: Umsätze und Selektivitäten bei der katalytischen Spaltung der Modellsubstanzen in Tetralin bei der Standardbedingung am $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator

Versuch		RA34	RA48	RA56	RA33	RA57
Einsatz		pTE	BBE	DMT	Biphenyl	BDD
Umsatz	%	99.8	99.1	75.9	1.5	50.0
S_p	/%:					
CO_2		2.5	1.9	2.7	-	4.9
CO		1.5	3.2	2.3	-	2.1
CH_4		6.0	0.3	8.5	-	12.6
C_2		0.3	0.1	-	-	-
Benzol		0.2	26.1	3.8	58.6	3.1
Toluol		24.3	33.3	2.1	-	-
p-Xylol		6.2	0.3	1.0	-	-
o-Xylol		0.2	0.1	-	-	-
Biphenyl		-	-	-	-	14.8

pTE war als Modellsubstanz schon bei den Wirbelschichtversuchen eingesetzt worden. Unter den gewählten Bedingungen setzte es sich nahezu vollständig um, wobei als Hauptprodukt Toluol gebildet wurde. Daneben ließen sich in der Produktlösung noch p- und o-Xylol sowie Benzol nachweisen. In der Gasphase war hauptsächlich Methan sowie Kohlendioxid und -monoxid und sehr wenig Ethan enthalten. Auf möglicherweise gebildete p-Toluylsäure, durch die das Bilanzdefizit bedingt sein könnte, wurde bei diesem Versuch nicht geprüft.

Benzylbenzoat reagierte ebenfalls vollständig ab. Hauptprodukte waren Toluol und Benzol. Die Xylole machten unter den Produkten nur einen sehr geringen Anteil aus. Bei den gasförmigen Produkten überwogen Kohlenmonoxid und -dioxid über die nur in niedriger Konzentration nachweisbaren Kohlenwasserstoffe Methan und Ethan. Das Vorhandensein von Benzoesäure in der Produktlösung wurde nicht untersucht.

Dimethylterephthalat setzte sich zu 75.9% um. Im Vergleich zu p-Toluylsäuremethylester und Benzoesäurebenzylester war der Anteil an BTX-Aromaten unter den Produkten der DMT-Spaltung gering. Das Hauptprodukt in der Gasphase war Methan, gefolgt von Kohlenmonoxid und -dioxid. Nach der destillativen Abtrennung des Lösungsmittels blieb ein Rückstand im Destillationskolben zurück, in dem sich mit Hilfe einer Säurezählbestimmung unter der Annahme einer zweibasigen Säure (z.B. Terephthalsäure) eine Ausbeute von 6.9 Ma.% bezogen auf das eingesetzte DMT bestimmen ließ.

Bei Einsatz von Biphenyl als Grundstruktur zahlreicher Rückstandsbestandteile wurde mit der installierten Analytik bei sehr geringem Umsatz nur Benzol als Spaltungsprodukt nachgewiesen.

Bei der Untersuchung mit dem Biphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester ließ sich mit der vorhandenen Analytik nur Benzol und als Hauptprodukt Biphenyl erfassen, daneben entstanden die Gase Methan, Kohlenmonoxid und -dioxid. Wie beim DMT fand sich auch hier ein hochsiedender Rückstand bei der Destillation der Produktlösung. Aus einer analog zur DMT-Un-

tersuchung durchgeführte Säurezahlbestimmung ließ sich eine Säureausbeute von 25.0 Ma.% (Annahme zweibasige Säure) des eingesetzten BDD's errechnen. Der Umsatz wurde über eine Bestimmung der Verseifungszahl ermittelt. Möglicherweise entstehende methylysubstituierte Biphenyle waren analytisch nicht erfaßbar.

4.5.3 Spaltung des DMT-Rückstandes in Tetralin

Die Ergebnisse der Umsetzung der drei zur Verfügung stehenden DMT-Rückstände R-I, R-II und R-III und des vorhydrierten Rückstandes R-I werden nachstehend beschrieben.

4.5.3.1 Untersuchungen mit dem Rückstand R-I

Mit in Tetralin gelöstem Rückstand R-I wurde ein Reihe von Versuchen in Gegenwart und Abwesenheit des $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen und die ermittelten Produktausbeuten A_E und Umsätze enthalten die Tabellen A29 und A30.

Unter Berücksichtigung der sich bei der reinen Tetralinumsetzung ergebenden Produktausbeuten ließen sich die Produktverteilungen der Rückstandsspaltung angeben. Die auf den eingesetzten Rückstand bezogenen Ausbeuten A_P für die Produkte Kohlendioxid, -monoxid, Methan, Ethan, Benzol, Toluol, p-, o-Xylol und Biphenyl sind unter den verschiedenen Bedingungen in den Abbildungen 26 bis 28 dargestellt.

Der Hauptteil des Rückstandes setzte sich zu einem zähflüssigen hochsiedenden Produktgemisch um, das bei der Produktaufarbeitung als Destillationsrückstand anfiel. Unter den gasförmigen Produkten war bei allen eingestellten Reaktionsbedingungen Kohlendioxid das Hauptprodukt gefolgt von Kohlenmonoxid und Methan. Außerdem bildete sich zu einem geringen Anteil Ethan. Bei den BTX-Aromaten überwog das Toluol gegenüber p-Xylol und Benzol. o-Xylol und Biphenyl ließen sich nur in kleinen Konzentrationen nachweisen.

Einfluß des Katalysators

In Tabelle 13 sind Produktverteilungen, die mit und ohne Einsatz des Katalysators in Gegenwart und Abwesenheit von Wasserstoff erhalten wurden, dargestellt. Bei Verwendung eines Katalysators nahm die Ausbeute an hochsiedendem Destillationsrückstand deutlich ab, während die Produktausbeuten A_r zu den gasförmigen und gelösten Produkte zunahm. So betrug die Gesamtausbeute an BTX-Aromaten in Gegenwart des Katalysators 11.5 Ma.% (in H_2) bzw. 10.9 Ma.% (in N_2) und in Abwesenheit des Katalysators unter gleichen Bedingungen jeweils 7.0 Ma.%. Die Methanausbeute stieg gegenüber den Ausbeuten der anderen Produkte bei der katalytischen Rückstandsspaltung stärker an.

Einfluß der Temperatur

Bei der gewählten Standardbedingung ($p_{H_2} = 29.9$ bar, $t = 2$ h) wurde die Temperaturabhängigkeit der katalytischen Rückstandsspaltung im Temperaturbereich von 380 bis 450 °C untersucht. Die gemessenen Produktausbeuten A_r sind in der Abbildung 26 wiedergegeben.

Bei 380 °C bildete sich hauptsächlich der Destillationsrückstand mit einer Ausbeute von 90.2 Ma.%, daneben sind nur Kohlendioxid, -monoxid und Methan unter den Produkten nachweisbar. Bis 450 °C sank die Ausbeute an hochsiedenden Destillationsrückstand auf 60.4 Ma.%. Unter den BTX-Aromaten trat zuerst nur Toluol ab 420 °C auf. Ihre Gesamtausbeute stieg bei 450 °C bis auf 11.5 Ma.% an, während die gasförmigen Produkte zusammen 18.3 Ma.% und Biphenyl 1.4 Ma.% ausmachten.

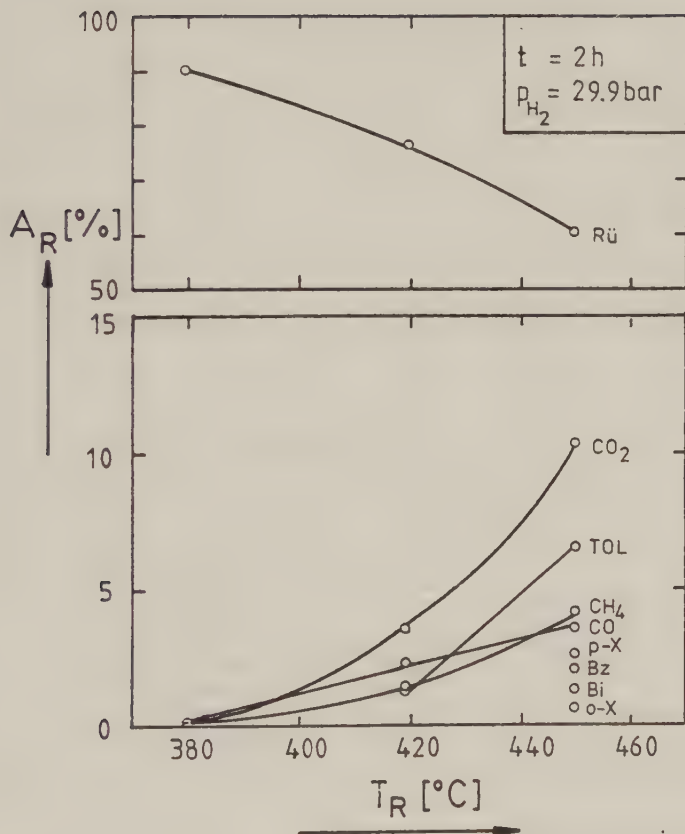


Abbildung 26: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung bei der Rückstandsspaltung in Tetralin am $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Rü: Destillationsrückstand; Tol: Toluol; p-X: p-Xylol; Bz: Benzol; Bi: Biphenyl; o-X: o-Xylol)

Tabelle 13: Produktausbeuten A_R bei den Versuchen zum Einfluß des Katalysators auf die Rückstandsspaltung in Tetralin bei 450°C

Versuch	RA24	RA51	RA10	RA53
Katalysator	$\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$		-	-
H ₂ -Druck bar	29.9	-	29.9	-
N ₂ -Druck bar	-	4.9	-	4.9
Produktausbeuten $A_R/\text{Ma.}\%$:				
CO ₂	10.3	8.7	6.7	7.1
CO	3.6	5.7	4.6	5.2
CH ₄	4.0	3.2	2.2	1.3
C ₂	0.3	-	0.3	-
Benzol	2.1	2.0	1.2	1.2
Toluol	6.2	6.1	3.7	3.7
p-Xylol	2.6	2.3	1.7	1.7
o-Xylol	0.6	0.4	0.4	0.3
Biphenyl	1.4	1.0	0.6	0.4
Feststoff	-	2.6	0.3	0.9
Destillations- rückstand	60.4	58.0	68.2	67.7

Einfluß des H₂-Partialdruckes

Die Abhängigkeit der Produktverteilung bei der katalytischen Rückstandsspaltung vom Partialdruck des gasförmigen Wasserstoffes ist in Abbildung 27 dargestellt. Bei 450 °C und einer Reaktionszeit von 2h war eine leichte Zunahme der BTX-Gesamtausbeute mit steigendem H₂-Partialdruck festzustellen. Der Kohlenmonoxid-Anteil unter den Produkten ging mit zunehmendem H₂-Partialdruck deutlich zurück, andererseits nahm die Methanausbeute zu. Der Einfluß der Konzentration an gasförmigem Wasserstoff im Reaktionssystem auf die Produktverteilung im untersuchten Druckbereich war durchweg recht gering.

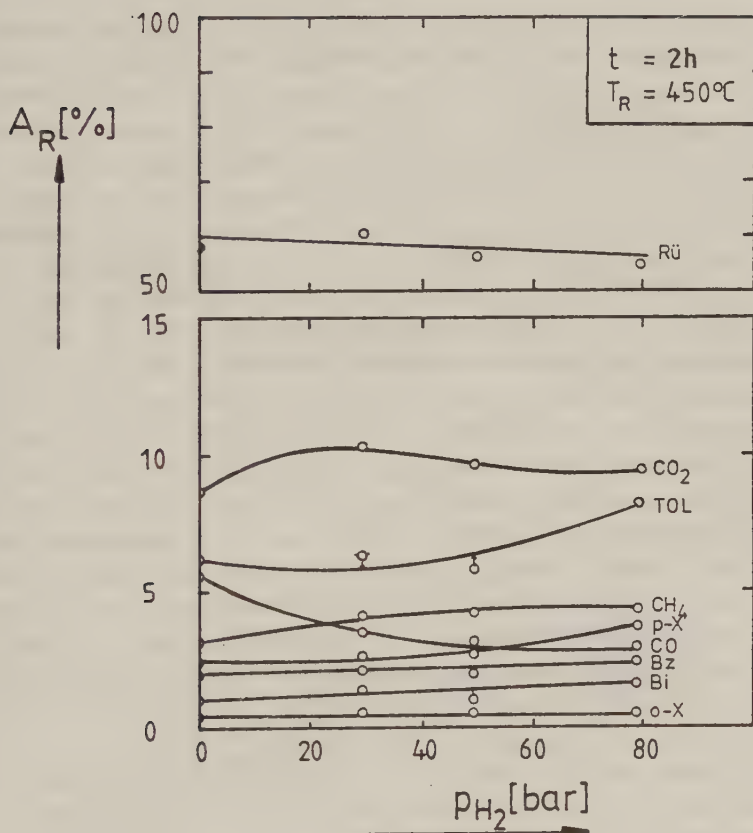


Abbildung 27: Einfluß des H_2 -Partialdruckes auf die Produktverteilung bei der Rückstandsspaltung in Tetralin am MoO_3-CoO/Al_2O_3 -Katalysator (Rü: Destillationsrückstand; Tol: Toluol; p-X: p-Xylol; Bz: Benzol; Bi: Biphenyl; o-X: o-Xylol)

Einfluß der Reaktionszeit

Wesentliche Voraussetzung für den Vergleich der Versuche untereinander ist die Realisierung möglichst kurzer und reproduzierbarer Aufheiz- und Abkühlzeiten bei der Durchführung der Versuche, so daß der Anteil der in diesen Zeitintervallen umgesetzten Einsatzstoffe gering gegenüber dem Umsatz während der eigentlichen Reaktionsphase ist. Während bei einer Abkühlrate von bis zu 50 °C/min davon ausgegangen werden kann, daß eine Weiterreaktion zu vernachlässigen ist, wurde in Versuch RA32 untersucht, wie groß der Umsatz bereits zu Ende der Aufheizphase ist. Es zeigte sich, daß bei Erreichen der Reaktionstemperatur von 450 °C ein Teil der Einsatzstoffe bereits umgesetzt waren. Die Umsätze und Produktausbeuten lagen aber deutlich niedriger als nach den üblicherweise angewandten Reaktionszeiten. Zur Umgehung dieser experimentellen Schwierigkeiten beim satzweisen Betrieb von Rührautoklaven besonders für kinetische Messungen sind in der Literatur /91-94/ eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde der Weg über die Realisierung möglichst konstanter Aufheizzeiten gewählt, um so den Vergleich der Meßergebnisse zu ermöglichen.

Die Produktausbeuten bei der katalytischen Rückstandsspaltung in Tetralin bei 450 °C und einem Partialdruck von 29.9 bar in Abhängigkeit von den Reaktionszeiten sind in Abbildung 28 aufgeführt. Der Zeitpunkt 0 war der Beginn der eigentlichen Reaktionsphase mit Erreichen der Reaktionstemperatur.

Die Ausbeute an hochsiedendem Destillationsrückstand sank von anfänglich 80.0 Ma.% bis auf 49.1 Ma.% nach 4h ab. Die nach vierstündiger Reaktionszeit erreichte Ausbeute an BTX-Aromaten betrug 19.9 Ma.%. Die Zunahme an Kohlendioxid und Toluol mit der Zeit war deutlich größer als bei den anderen Produkten

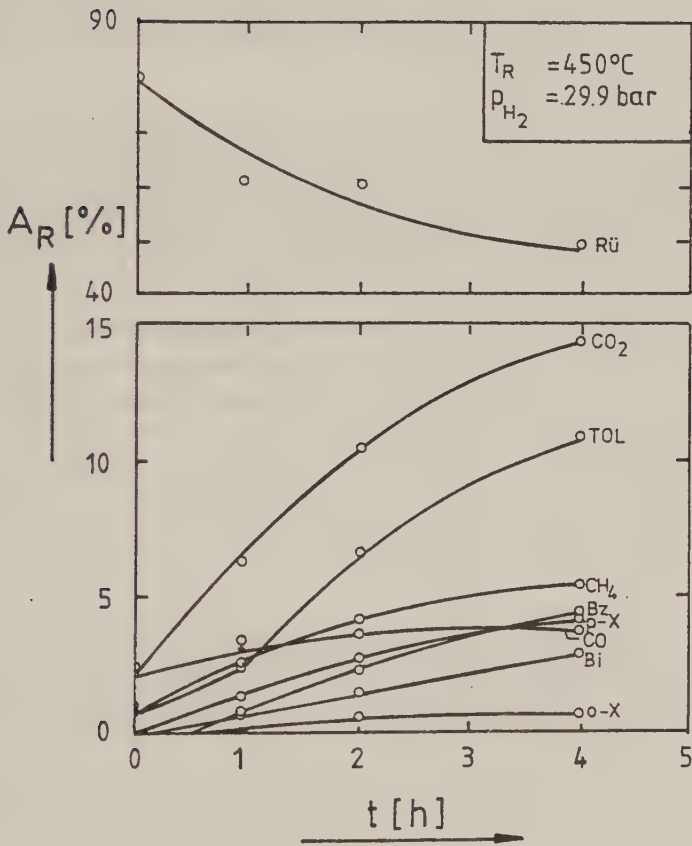


Abbildung 28: Einfluß der Reaktionszeit auf die Produktverteilung bei der Rückstandsspaltung in Tetralin am $\text{MoO}_3\text{-CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Rü: Destillationsrückstand; Tol: Toluol; p-X: p-Xylol; Bz: Benzol; Bi: Biphenyl; o-X: o-Xylol)

Bei allen Versuchen mit dem Rückstand R-I in Tetralin war keine oder nur eine sehr geringe Bildung eines Feststoffes feststellbar. Der Anteil an Feststoffen unter den Produkten betrug nach Abzug der Katalysatormasse weniger als 4% des eingesetzten Rückstandes.

Der Destillationsrückstand war eine bei Raumtemperatur zähflüssige, dunkle bis 450 °C nicht zersetzbare Flüssigkeit. Eine Untersuchung dieser Flüssigkeit des Versuches RA28 ergab folgende Säure-, Verseifungs- und Esterzahlen in mg KOH/g Probe:

	RA28	Ausgangsrückstand R-I
Säurezahl	40	47
Verseifungszahl	77	450
Esterzahl	37	403

Diese Flüssigkeit besitzt somit eine gegenüber dem Ausgangsrückstand deutlich verringerte Zahl funktioneller sauerstoffhaltiger Gruppen, insbesondere an Estergruppen.

Der Umsatz an Tetralin lag in Anwesenheit des Rückstandes R-I im Reaktionssystem bis zu 10% höher gegenüber den Versuchen mit reinem Tetralin unter diesen Bedingungen, wobei hauptsächlich der Anteil des Naphthalins zunahm. Dies zeigt ein Vergleich der bei der Umsetzung mit reinem Tetralin (vgl. Tabellen A26 und A27 im Anhang) erhaltenen Ergebnisse mit denen bei der Rückstandsspaltung erzielten Tetralinumätzen (Tabellen A29 und A30 im Anhang).

4.5.3.2 Untersuchungen mit den Rückständen R-II und R-III sowie dem vorhydrierten Rückstand R-I

Mit dem ebenfalls aus einer DMT-Produktionsanlage stammenden Destillationsrückständen R-II und R-III wurden bei der Standardbedingung katalytische Spaltungsversuche in Tetralin

durchgeführt. Die auf die eingesetzte Rückstandsmenge bezogenen Produktausbeuten sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die Gesamtproduktverteilungen einschließlich der Produkte der Tetralinumsetzung enthält Tabelle A31 (Anhang).

Die größte Ausbeute sowohl an gasförmigen als auch an BTX-Aromaten und Biphenyl ergab sich bei dem Rückstand R-II, der die höchste Esterzahl besitzt sowie zur geringsten Koksbildung neigt (Kapitel 2). Auch der Anteil an bei der Produktaufarbeitung anfallendem Destillationsrückstand war bei Einsatz des Rückstandes R-II am niedrigsten. Es folgte hinsichtlich der Produktausbeute der Rückstand R-I, der auch über die nächst niedrigere Esterzahl verfügt. Bei allen drei Rückstandsproben wurde nur eine geringe Bildung von Feststoff beobachtet. Die Versuche RA54 und RA55 (siehe Tabelle A31) mit den Rückständen R-III und R-II in Abwesenheit des Katalysators und von Wasserstoff bei 450 °C unterstreichen den Einfluß des Katalysators auf die Rückstandsspaltung. Die Produktausbeuten lagen deutlich niedriger als in Gegenwart des Katalysators.

In einem zusätzlichen Versuch (RA47) wurde der vorhydrierte Rückstand R-I eingesetzt. Die Betriebsbedingungen und die erhaltene Produktverteilung zusammen mit den Produkten der Tetralinumsetzung enthält Tabelle A31 (Anhang). Die erzielten Produktausbeuten geben keine Hinweise auf eine durch diese Vorgehensweise bedingte Ausbeutesteigerung bezüglich der BTX-Aromaten. Einzig der Anteil hochsiedender Produkte geht gegenüber der bei Einsatz des unhydrierten Rückstandes erhaltenen Produktverteilung zurück.

4.5.4 Ergebnisse zur Umsetzung des DMT-Rückstandes in 1-Methylnaphthalin

Die Betriebsbedingungen und Produktausbeuten dieser Versuchsreihe enthält die Tabelle A32 (Anhang).

Tabelle 14: Produktausbeuten A_R bei Einsatz verschiedener Rückstandsproben in Tetralin bei 450°C und einer Reaktionszeit von 2 h

Versuch	RA24	RA47	RA35	RA36	RA54	RA55
Einsatz	R-I	hydr. R-I	R-II	R-III	R-III	R-II
Katalysator	$\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$				-	-
P_{H_2} bar	29.9	29.9	29.9	29.9	-	-
P_{N_2} bar	-	-	-	-	4.9	4.9
Produktausbeuten $A_R/\text{Ma.}\%$:						
CO_2	10.3	9.1	9.5	10.2	5.1	9.4
CO	3.6	4.4	4.8	3.2	5.2	4.5
CH_4	4.0	3.4	5.4	4.0	1.8	1.8
C_2	<u>0.3</u>	<u>0.3</u>	<u>0.3</u>	<u>0.2</u>	<u>0.2</u>	<u>0.2</u>
ΣGas	18.2	17.3	20.0	17.7	12.2	15.9
Benzol	2.1	1.7	2.2	1.7	1.5	2.0
Toluol	6.2	6.4	7.6	4.5	3.4	5.0
Xylole	<u>3.2</u>	<u>2.6</u>	<u>3.6</u>	<u>2.4</u>	<u>1.9</u>	<u>2.1</u>
ΣBTX	11.5	10.7	13.4	8.7	6.7	9.1
Biphenyl	1.4	0.9	2.0	0.6	0.3	0.9
Feststoff	-	0.5	1.5	0.3	2.6	0.6
Destillationsrückstand	60.4	53.8	50.7	63.7	69.1	57.4

Das Lösungsmittel 1-Methylnaphthalin setzte sich unter den gewählten Bedingungen von 450 °C und 29.9 bar H₂-Druck innerhalb der Reaktionszeit von 2h am MoO₃-CoO/Al₂O₃-Katalysator nur zu ca. 10% um, wobei die Abspaltung der Methylgruppe unter Bildung von Methan und Naphthalin die Hauptreaktion darstellte. Daneben entstand eine noch nicht identifizierte Verbindung bei der es sich möglicherweise um ein methylsubstituiertes Tetralinderivat /95/ handelte, sowie in geringer Konzentration Ethan. Es bildete sich ein hochsiedender Destillationsrückstand, der etwa 5% des eingesetzten 1-Methylnaphthalins ausmachte.

In Gegenwart des DMT-Rückstandes wurde eine deutliche Umsatzsteigerung des 1-Methylnaphthalins zugunsten des Naphthalins und Methans beobachtet. Die Versuche mit den verschiedenen Rückstandsproben in 1-Methylnaphthalin zeigten eine deutlich niedrigere Ausbeute an BTX-Aromaten bei der Standardbedingung. Der Anteil an Kohlendioxid und -monoxid unter den Produkten lag dagegen höher als bei den Tetralinversuchen. Da das 1-Methylnaphthalin selber einen hochsiedenden Rückstand bildete, war der Anteil des aus dem DMT-Rückstand resultierenden Destillationsrückstand nicht bestimmbar. Eine Filtration zur Bestimmung des Feststoffanteils war ebenfalls nicht möglich, da es zu Verstopfungen des Filters durch die auch im Sumpf der Produktdestillation auffindbaren zahlreichen koksartigen Feststoffteilchen, die in eine gelartige Masse eingebettet waren, kam.

4.6 Diskussion der Ergebnisse zur Rückstandsspaltung in Tetralin

Zunächst werden die in Abschnitt 4.5 beschriebenen Ergebnisse zusammengefaßt und dann im Hinblick auf folgende Gesichtspunkte diskutiert:

- Bei der Rückstandsspaltung in Tetralin ablaufende Reaktionen:

Anhand der bei den Spaltungsversuchen mit den Rückständen und den Modellsubstanzen erhaltenen Produktverteilungen werden Rückschlüsse auf die bei der Rückstandsspaltung in Tetralin ablaufenden Reaktionen gezogen.

- Bedingungen für die Rückstandsspaltung in flüssiger Phase:

Die Bedingungen für eine Rückstandsspaltung in flüssiger Phase werden erörtert und Schlußfolgerungen für eine technische Durchführung der Umwandlung des Rückstandes zu nicht-sauerstoffhaltigen einkernigen Aromaten in einem wasserstoffübertragenden Lösungsmittel gezogen.

Zusammen mit dem bereits diskutierten Verfahrenskonzept der Umsetzung des Rückstandes in der Wirbelschicht erfolgt eine abschließende Diskussion in Kapitel 5.

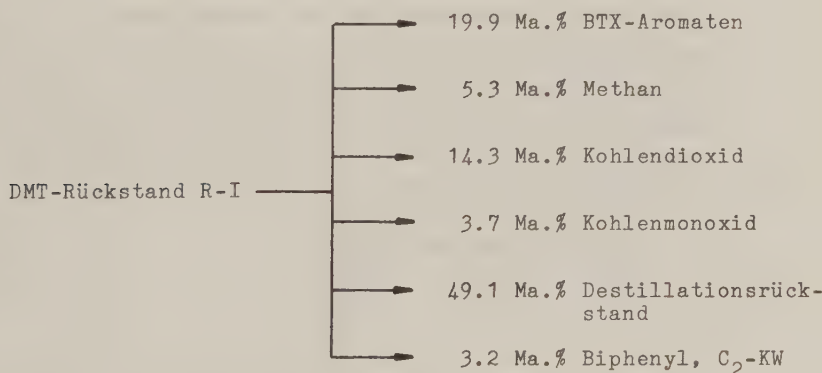
4.6.1 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Wesentliches Ergebnis der mit den verschiedenen Rückstandsproben in Tetralin durchgeführten Untersuchungen war, daß die Bildung des koksartigen Feststoffes in diesem wasserstoffübertragenden Medium nicht oder nur in sehr geringem Umfange auftrat, während bei unter gleichen Bedingungen durchgeführten Untersuchungen mit ungelöstem oder in einem nicht als Wasserstoffüberträger wirkendem Lösungsmittel dieser Feststoff wesentliches Produkt der Spaltung war.

Bei Einsatz der Rückstände R-I bis R-III unter allen eingestellten Reaktionsbedingungen und in Gegenwart und Abwesenheit des Katalysators war unter den BTX-Aromaten jeweils Toluol das Hauptprodukt der Spaltung, gefolgt von p-Xylol und Benzol. Als weitere aromatische Kohlenwasserstoffe ließen sich zu geringen Anteilen Biphenyl und o-Xylol nachweisen. Unter den gasförmigen Produkten entstand hauptsächlich Kohlendioxid sowie in geringeren Konzentrationen Methan und Kohlenmonoxid. Bei der Aufarbeitung der Produktlösung

blieb darüber hinaus ein zähflüssiges, hochsiedendes und temperaturbeständiges Produktgemisch zurück, das gegenüber dem Ausgangsrückstand deutlich niedrigere Verseifungs- und Esterzahlen aufwies.

In Versuchen mit in Tetralin gelöstem Rückstand R-I war der Einfluß des Katalysators, der Reaktionstemperatur, des Wasserstoffpartialdruckes und der Reaktionszeit auf die Produktausbeuten untersucht worden. Bei Einsatz des in Vorversuchen als geeignet ausgewählten Katalysators $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ war eine deutliche Steigerung der BTX-Aromatenausbeute unter der Standardbedingung feststellbar. Meßbare Ausbeuten an BTX-Aromaten gab es erst bei Reaktionstemperaturen ab 420°C mit einem deutlichen Anstieg bis auf 11.5 Ma.% der eingesetzten Rückstandsmenge bei 450°C und einer Reaktionszeit von 2h. Ein wesentlicher Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes auf die Produktausbeuten der Rückstandsspaltprodukte war nicht feststellbar. Bei einer Reaktionszeit von 4h bei 450°C und einem Wasserstoffpartialdruck von 29.9 bar wurden folgende Produktausbeuten ermittelt:



Die vergleichenden Untersuchungen bei der Standardbedingung mit den drei zur Verfügung stehenden Rückständen aus der DMT-Herstellung zeigten, daß entsprechend der abnehmenden Esterzahl der Rückstände auch die Ausbeuten an gasförmigen

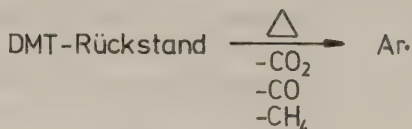
Produkten und BTX-Aromaten zurückging. Die Versuche mit dem vorhydrierten Rückstand R-I brachten keine Hinweise auf eine Steigerung der BTX-Aromatenausbeuten.

Mit Modells-substanzen in Tetralin durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß Methyl- und Benzylester unter den Bedingungen der Rückstandsspaltung zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden und eine hydrogenolytische Spaltung der Aryl-Aryl-Bindungen in den Biphenylgruppierungen nur in sehr geringem Umfang stattfindet.

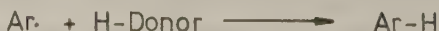
4.6.2 Reaktionen bei der Rückstandsspaltung in Tetralin

Die bei der Spaltung der Rückstände in Tetralin ablaufenden Reaktionen werden auf der Grundlage der bei den Umsetzungen der Rückstände und der Modells-substanzen erhaltenen Produktverteilungen diskutiert, wobei auf die zurückgedrängte Bildung des koksartigen Feststoffes, die Spaltung der Aryl-Aryl-Bindungen und die Umwandlung der Ester in Kohlenwasserstoffe eingegangen wird.

Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Zurückdrängung der Koks-bildung läßt sich auf der Grundlage der in Abschnitt 3.5.3 bereits diskutierten Reaktionsschritte geben. Bei der thermischen Zersetzung einiger Bestandteile der Rückstände unter Kohlendioxid, -monoxid und Methan-Abspaltung bilden sich freie Arylradikale:



In Gegenwart des wasserstoffübertragenden Lösungsmittels Tetralin können sich diese freien Radikale unter Anlagerung von Wasserstoff zu nicht-sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindungen umsetzen:



So dürften unter Beibehaltung der Grundstrukturen der zersetzlichen Rückstandsbestandteile (z.B. Biphenyl- und homologe höhere Strukturen) auch hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen, die neben nicht umgesetztem Rückstand zu den Bestandteilen des im Rahmen der Produktaufarbeitung bei der destillativen Abtrennung der leichtersiedenden Produkte und des Tetralins anfallenden zähflüssigen Destillationsrückstand zu zählen sind. Für diese Reaktionsfolge spricht neben der fehlenden Bildung des hochmolekularen Feststoffes auch die Tatsache, daß in dem nicht als Wasserstoffdonator wirkenden Lösungsmittel 1-Methylnaphthalin und bei Einsatz des ungelösten Rückstandes im Rührautoklaven der koksartige Feststoff anfiel, da eine Rekombination der primär gebildeten freien Radikale zu höhermolekularen Verbindungen möglich ist:

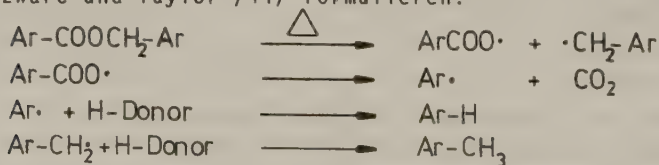


Diese einzelnen Reaktionsschritte sind analog zu den in der Literatur zur Kohlehydrierung in wasserstoffübertragenden Lösungsmitteln (vgl. Abschnitt 1.1.3.3) diskutierten Reaktionen formuliert worden. Ein weiterer Hinweis auf die Rolle des Tetralins ist in der Umsatzsteigerung des Tetralins zu Naphthalin in Gegenwart des Rückstandes zu sehen. In Gegenwart der sich aus dem Rückstand bildenden freien Radikale muß der Verbrauch an Donorwasserstoff zunehmen, so daß die reversible Dehydrierungsreaktion in Richtung auf die Naphthalinbildung verschoben wird.

Weder bei der rein thermischen noch bei der katalytischen Umsetzung des DMT-Rückstandes in Tetralin findet eine wesentliche hydrogenolytische Spaltung der sehr stabilen Aryl-Aryl-Bindung in den Biphenyl- und höheren homologen Verbindungen statt. Dies zeigen eindeutig die bei den Versuchen mit den Modellsubstanzen Biphenyl und Biphenyl-4,4'-

dicarbonsäuredimethylester erhaltenen Produktverteilungen. Somit kann davon ausgegangen werden, daß sich die einkernigen BTX-Aromaten aus einkernigen Verbindungen oder aus über spaltbare Bindungen wie z.B. über C-O-Bindungen verknüpften aromatischen Kernen bestehenden Verbindungen unter den angewandten Reaktionsbedingungen bilden.

Die Umsetzung der aromatischen Ester zu aromatischen Kohlenwasserstoffen stellt sich unter den Bedingungen der Versuche in Tetralin als sehr komplexer Vorgang dar. Anders als bei der Rückstandsspaltung in der Gasphase dürfte einer rein thermischen Spaltung der Estergruppe neben der katalytischen Spaltung in Gegenwart des Wasserstoffdonators Tetralin eine größere Bedeutung zukommen, dies zeigen die Versuche mit dem Rückstand in Abwesenheit des Katalysators, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß sich im Rückstand noch der Katalysator aus der Oxidationsstufe des Katzschnmann-Verfahrens befindet (ca. 0.3 Ma.% Kobalt; vgl. Kapitel 2), der möglicherweise eine katalytische Wirkung besitzt. Unter der Annahme des Vorliegens einer rein thermischen Esterspaltung in Tetralin, wie sie auch bei der Zersetzung der Estergruppen in den nicht thermisch stabilen Rückstandsbestandteilen auftreten dürfte, läßt sich folgender radikalische Mechanismus am Beispiel eines Benzylbenzoatypesters in Anlehnung an Szwarc und Taylor /44/ formulieren:



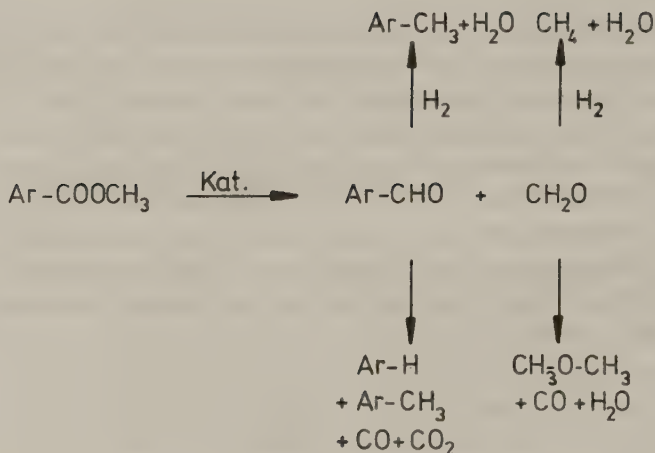
In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß bei der thermischen Zersetzung des ungelösten oder in 1-Methylnaphthalin gelösten Rückstandes im Rührautoklaven aus thermisch instabilen Benzylestern Benzylradikale resultieren können, die sich unter H-Abstraktion von anderen Bestandteilen der Reaktionsmischung stabilisieren können, und somit eine mögliche Erklärung für das Entstehen von BTX-Aromaten bei diesen Versuchen gegeben ist.

Bei der Spaltung von Methylestergruppen dürfte der vorgeschlagene radikalische Reaktionsmechanismus weniger wahrscheinlich sein, da das bei der Benzylbenzoattypesterspaltung primär gebildete Benzylradikal weit stabiler als das analog entstehende Methylradikal ist. Eine rein thermische Retro-Tishenkoreaktion mit anschließender Decarbonylierung der Aldehydgruppen wie sie von Jones und Ritchie /36/ für das Benzylbenzoat beschrieben wird, führt ebenfalls zu aromatischen Kohlenwasserstoffen und würde das Entstehen des Kohlenmonoxids erklären:



Im Falle des DMT-Rückstandes kann das Kohlenmonoxid allerdings auch aus Carbonylgruppen enthaltenen Bestandteilen des Rückstandes, wie z.B. Fluorenone, bei deren Decarbonylierung entstehen.

Neben thermischen laufen auch katalytische Esterspaltungsreaktionen ab. Einen Hinweis darauf gibt die BTX-Aromatenausbeutesteigerung in Gegenwart des $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators. Mögliche katalytische Reaktionen werden nachstehend behandelt. Legt man das bereits bei der katalytischen Gasphasenspaltung ausgearbeitete Reaktionsschema (vgl. Abschnitt 3.5.2) zugrunde, so läßt sich bei der Methylesterspaltung schreiben:



Bis auf die Aldehyde, die bereits vollständig weiterreagiert sein können, und dem Dimethylether, der aus den bereits beschriebenen Gründen (vgl. Abschnitt 3.5.2) nicht erfaßt wurde, sind alle weiteren Verbindungen unter den Produkten der Modellsubstanzen nachweisbar. Anders als bei der Esterspaltung in der Gasphase dürfte eine Hydrierung der zunächst gebildeten Aldehyde nur in geringem Umfange stattfinden, da auch bei höheren Wasserstoffpartialdrücken keine Änderungen in den Produktverteilungen insbesondere des Verhältnisses von p-Xylol zu Toluol wie bei den Versuchen in der Wirbelschicht beobachtet wurde. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß bei katalytischen Hydrierungen - wie im Falle der Hydrierung der Aldehyde zu Kohlenwasserstoffen und auch der Hydrierung des Rückstandes in Butylacetat - in flüssiger Phase die Konzentration des gelösten Wasserstoffes, die proportional dem Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase ist, in die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung eingeht, so daß zum einen das Lösevermögen des Lösungsmittels für den Wasserstoff entscheidend ist und zum anderen der Stoffübergang für den Wasserstoff zwischen den einzelnen Phasen des Dreistoffsystems eine wichtige Rolle spielt. Treten Stofftransporthemmungen und damit Konzentrationsgradienten im System

auf, so hat dies unter Umständen Auswirkungen auf die Selektivität. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden keine Untersuchungen zum Einfluß von Stofftransportvorgängen auf die Produktverteilung vorgenommen. In diesem Punkte dürfte aber eine Erklärung für die Tatsache zu suchen sein, daß bei den Versuchen in flüssiger Phase die Hauptreaktion der Produkte der Retro-Tishenkoreaktion nicht die Hydrierreaktion, sondern der schon von Feinstein und Fields /54/ in Abwesenheit von Wasserstoff diskutierte Weg über die Carbonsäure bzw. das -säureanhydrid und deren Decarboxylierung zum Kohlenwasserstoff bevorzugt ist. Es ist somit denkbar, daß der Wasserstoffübergang geschwindigkeitsbestimmend ist und damit ein starkes Konzentrationsgefälle in der flüssigen Phase zum Katalysator auftritt, was eine geringe Wasserstoffkonzentration am Katalysatorkorn bedingt, so daß die Hydrierreaktion nur in geringem Umfang abläuft. Interessant wäre in diesem Zusammenhang, ob durch Änderung der hydrodynamischen Bedingungen - im Rührautoklaven z B der Rührerdrehzahl - der Stoffübergang beeinflußt wird und damit sich eine Änderung der Endproduktselektivitäten ergibt, was zur Aufklärung der möglicherweise ablaufenden Reaktionen bei der Esterspaltung beitragen würde

Neben der bisher diskutierten Reaktionsfolge für die katalytische Esterspaltung ist zusätzlich eine Hydrogenolyse der Sauerstoffbindungen, wie von Zakharenko und Lozovoi /53/ vorgeschlagen, nicht auszuschließen, wobei neben Reaktionen mit Beteiligung des molekularen Wasserstoffes (Stoffübergangsprobleme!) auch vom Tetralin ausgehende Wasserstoff-Transferreaktionen möglich sind (vgl. Abschnitt 3.5.2).

Die gebildeten aromatischen Carbonsäuren können, wie es in der Literatur /96/ beschrieben wird, leicht katalytisch in einem als H-Donor wirksamen Lösungsmittel decarboxylieren; auch die aromatischen Aldehyde können unter Bildung von entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen decarbonylieren

Bei der Umsetzung des Dimethylterephthalates in Tetralin fielen die deutlich geringeren Ausbeuten zu den BTX-Aromaten im Vergleich zu den anderen umgesetzten Estern auf. Eine mögliche Erklärung hierfür dürfte in der Destabilisierung der intermediär gebildeten radikalischen oder ionischen Zwischenstufen durch die elektronenziehend wirkende, zweite noch nicht gespaltene Estergruppe oder eine bereits entstandene Säuregruppe in para-Stellung zu suchen sein. Anhand der Umsetzung des Biphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylesters konnte gezeigt werden, daß auch Biphenylester unter weitgehender Beibehaltung der Biphenylstruktur zu entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen in Tetralin umgesetzt werden können.

Zusammenfassend läßt sich für die bei der Rückstandsspaltung in Tetralin ablaufenden Reaktionen festhalten: Es werden nur einkernige Rückstandsbestandteile, die Estergruppen enthalten und Ester vom Benzylbenzoattyp thermisch und katalytisch zu BTX-Aromaten umgesetzt. Dabei können radikalische und ionische Reaktionsmechanismen unter Einbeziehung von Wasserstoff-Transferreaktionen des Tetralins diskutiert werden. Die weiteren Rückstandskomponenten wie Ester mit Biphenyl- und höheren homologen Grundstrukturen werden auch zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt; eine Spaltung der Aryl-Aryl-Bindungen findet jedoch nicht oder nur in sehr geringem Umfang statt. Eine Rekombination der durch die thermische Zersetzung einiger Rückstandsbestandteile freigesetzten Radikale wird vom Tetralin als Wasserstoffdonator verhindert und damit auch die in der Gasphase beobachtete Bildung eines koksartigen Feststoffes. Unter diesen Bedingungen bilden sich wahrscheinlich hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe.

Weitere Rückstandsbestandteile wie Fluorenone und Verbindungen mit Säure- und Aldehydgruppen können decarboxylieren bzw. decarbonylieren und dürften sich damit ebenfalls zu Kohlenwasserstoffen umsetzen.

4.6.3 Bedingungen für die Rückstandsspaltung in flüssiger Phase und Schlußfolgerungen für eine technische Verfahrensführung

Die Prozeßvariablen bei der katalytischen Rückstandsspaltung in flüssiger Phase sind die Art und die Menge an Lösungsmittel, die Aktivität des Katalysators und seine Konzentration, der Wasserstoffpartialdruck, die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Lösungsmittel zu Einsatzstoffmengenverhältnis sowie die Katalysatorkonzentration konstant gehalten. Die Einflüsse der anderen Prozeßvariablen auf die bei der Rückstandsspaltung erzielbaren Umsätze und Produktausbeuten werden nachstehend diskutiert.

Als Lösungsmittel für eine Durchführung der Spaltung in flüssiger Phase eignet sich das als Wasserstoffdonator wirkende Tetralin, da es zum einen die Bildung des bei der Gasphasenspaltung beobachteten koksartigen Feststoffes verhindert und zum anderen gegenüber der Flüssigphasenumsetzung des ungelösten und in 1-Methylnaphthalin gelösten Rückstandes eine deutliche Ausbeutesteigerung in Bezug auf die BTX-Aromaten bewirkt. Der Einsatz eines bifunktionellen Katalysators führt zu einer weiteren Zunahme der BTX-Ausbeuten gegenüber der rein thermischen Umsetzung des Rückstandes in Tetralin. Dies dürfte zum einen in der durch seine spaltaktiven sauren Eigenschaften bedingten Fähigkeit zur Spaltung im Rückstand vorhandener Estergruppen und zum anderen in dem Vermögen der hydrieraktiven Komponenten des Katalysators begründet sein, gegebenenfalls als Wasserstoffüberträger zu fungieren und so einen Beitrag zur Abreaktion der freien Radikale zu Kohlenwasserstoffen zu leisten

Ein Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes auf die Produktausbeuten bei der Rückstandsspaltung war bei den durchgeführten Untersuchungen nicht feststellbar. Der Wasserstoff muß aber, um überhaupt effektiv wirken zu können, sich zuerst in der Flüssigphase lösen und dieses Lösungsvermögen wird entsprechend dem Henry'schen Gesetz durch hohe Wasserstoffpartialdrücke begünstigt. Außerdem muß er, um bei den Spaltungsreaktionen am Katalysator wirksam zu werden, dort in ausreichender Konzentration vorliegen, was aufgrund von Stofftransportwiderständen sehr eingeschränkt sein kann. Darüber hinaus ist der Wasserstoff von Wichtigkeit für die Regenerierung des wasserstoffübertragenden Lösungsmittels - im Falle des Tetralins für die Hydrierung des Naphthalins -; die Produktverteilungen der Rückstandsspaltungsversuche geben Hinweise auf den Ablauf dieser Reaktion. Der gasförmige Wasserstoff ist somit indirekt über die Tetralinrückbildung und der Abreaktion der primär gebildeten freien Radikale zu Kohlenwasserstoffen beteiligt.

Als Reaktionstemperaturen sind Temperaturen ab 450 °C anzustreben, da bei tieferen Temperaturen hauptsächlich nur gasförmige Produkte entstehen und die Bildung der erwünschten BTX-Aromaten erst oberhalb dieser Temperatur deutlich einsetzt. Auch zur Erzielung möglichst kurzer Reaktionszeiten dürften Reaktionstemperaturen ab 450 °C erwünscht sein.

Die Rückstandsspaltung in flüssiger Phase hatte gezeigt, daß sich der Rückstand in einem wasserstoffübertragenden Medium zu nicht-sauerstoffhaltigen Aromaten umwandeln läßt. Die Spaltversuche waren in einem Rührautoklaven durchgeführt worden, der nur einen diskontinuierlichen Betrieb zuließ. Nachstehend sollen nun Möglichkeiten für eine kontinuierliche technische Verfahrensführung für eine Flüssigphasenspaltung der DMT-Rückstände unter Berücksichtigung der erhaltenen und diskutierten Ergebnisse aufgezeichnet werden. Ein solches Verfahren müßte folgende Verfahrensschritte umfassen:

- Lösen des Rückstandes im wasserstoffübertragenden Lösungsmittel (gegebenenfalls mit Katalysatorzusatz)
- Kontinuierliches Einbringen der auf Reaktionstemperatur vorgeheizten Reaktionslösung
- Umsetzung im Reaktor unter erhöhtem Wasserstoffdruck und bei Temperaturen um 450 °C
- Abtrennung der gasförmigen Produkte von der Produktlösung und deren Aufarbeitung
- Abtrennung der festen Bestandteile (Feststoffe, Katalysator) von der Produktlösung
- Aufarbeitung der Produkte unter Abtrennung des Lösungsmittels
- Rückführung des Lösungsmittels und des Wasserstoffes (gegebenenfalls Rückführung des Katalysators)

Auf der Grundlage dieses Verfahrenskonzeptes läßt sich das in Abbildung 29 wiedergegebene Verfahrensschema entwickeln. Kernstück der Anlage ist der Dreiphasenreaktor. Für eine kontinuierliche technische Durchführung von Gas/Flüssig/-Fest-Reaktionen werden verschiedene Reaktortypen /97/ eingesetzt, die sich in Festbett- und Suspensionsreaktoren einordnen lassen.

Für eine kontinuierliche Prozeßführung bieten sich besonders Festbettreaktoren mit einer räumlich fixierten Katalysatorschüttung an, da hier u.a. das Problem der Abtrennung des Katalysators von der Produktlösung wie bei den Suspensionsreaktoren entfällt. Unter den Festbettreaktoren findet der Rieselreaktor in der Industrie große Anwendung und wird z.B. in der Erdölindustrie für die Aufarbeitung hochsiedender Destillationsrückstände eingesetzt, so daß er sicherlich auch für den Einsatz bei der kontinuierlichen Rückstandsspaltung in flüssiger Phase als geeigneter Reaktor anzusehen ist. Eine kontinuierliche katalytische Umsetzung des DMT-Rückstandes ist allerdings nur dann anzustreben, wenn der Durchsatz durch die Aufarbeitungsanlage groß und über längere Zeit gleichbleibend ist, da die Anlagekosten für eine kontinuierliche Fahrweise wesentlich höher als beim Satzbetrieb sind. Der Satzbetrieb ist somit dem Fließbetrieb vorzuziehen, wenn kleine Mengen umgesetzt werden sollen, lange

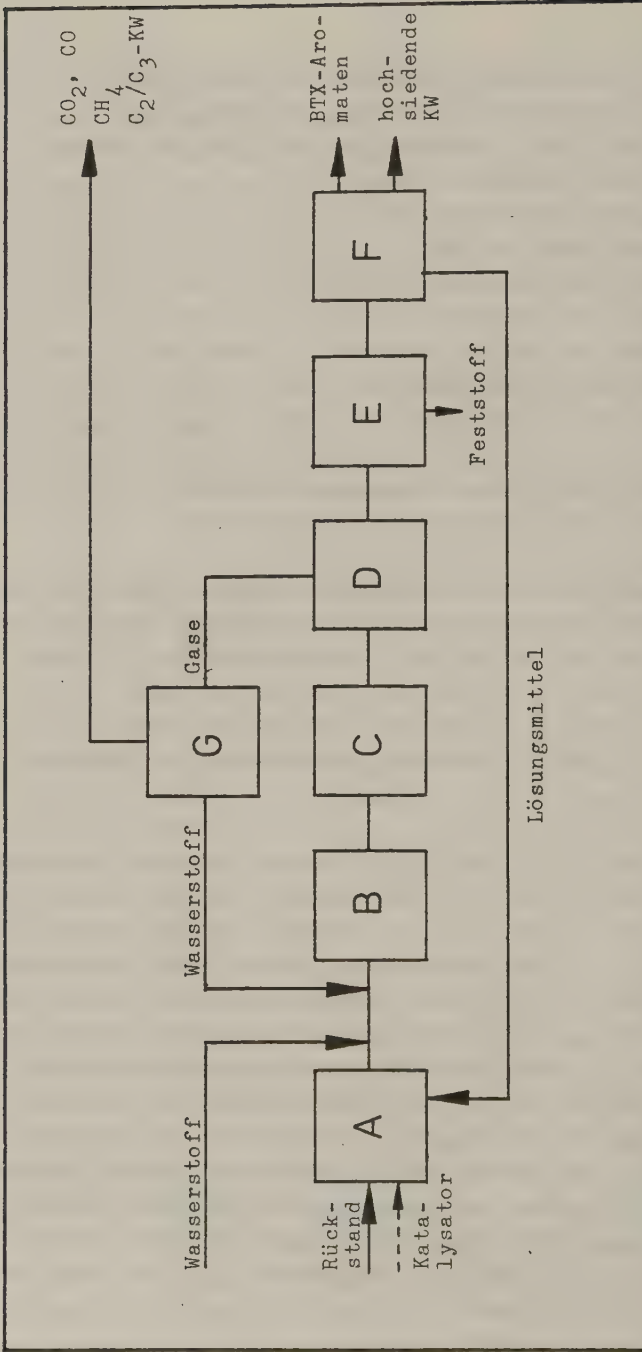


Abbildung 29: Verfahrensschema für die Umsetzung des DMT-Rückstandes in flüssiger Phase:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------|
| A: Vorbereitung der Reaktionslösung | B: Vorheizen |
| C: Reaktion | D: Gas/Flüssig-Trennung |
| E: Feststoffabtrennung | F: Produktaufarbeitung |
| G: Gasreinigung | |

Reaktionszeiten vorliegen oder die Verfahrensführung aufgrund wechselnder Zusammensetzung des Einsatzstoffes häufig umgestellt werden muß. Für Anlagen mit niedrigen Produktionskapazitäten werden für Flüssigphasenumsetzungen industriell meist diskontinuierlich betriebene Rührkessel eingesetzt. Eine kontinuierliche Rückstandsspaltung dürfte jedoch bei den heute installierten Produktionskapazitäten für Dimethylterephthalat von über 150 000 t pro Jahr und Anlage /98/ aufgrund der stetig anfallenden großen Rückstandsmengen dem Satzbetrieb vorzuziehen sein.

5. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION UND AUSBLICK

Die Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung sowohl in der Gasphase als auch in der flüssigen Phase haben gezeigt, daß die Gewinnung nicht-sauerstoffhaltiger einkerniger Aromaten möglich ist. Insbesondere bei den Versuchen in der Wirbelschicht auftretende verfahrenstechnische Schwierigkeiten konnten unter dem Gesichtspunkt aussagefähiger Ergebnisse überwunden werden und dürften bei größeren Abmessungen des Wirbelschichtreaktors, die auf die spezifischen Gegebenheiten der verwendeten Versuchsanlage angepaßte Verfahrensweise überflüssig machen. Von weiterem Interesse wären Langzeituntersuchungen, wobei Aussagen über die Desaktivierung und Regenerierbarkeit der eingesetzten Katalysatoren erhalten werden könnten.

Die Umsetzung des DMT-Rückstandes in flüssiger Phase an einem wasserstoffübertragenden Medium zeigte einen weiteren Weg zur Aufarbeitung des Rückstandes zu aromatischen Kohlenwasserstoffen auf besonders im Hinblick auf das Zurückdrängen der bei der Gasphasenspaltung beobachteten Bildung eines koksartigen Feststoffes. Hier sind weitere Messungen zur Festlegung optimaler Reaktionsbedingungen unter Berücksichtigung des Einflusses von Stofftransportvorgängen erforderlich.

Die nach beiden Verfahrenskonzepten durchgeführten Rückstandsspaltungsversuche lieferten Produkte, die sich in drei Produktgruppen einteilen lassen:

- BTX-Aromaten (einschließlich Biphenyl) (Ar ca. 25 Ma.%)
- gasförmige Produkte (Ar ca. 25 Ma.%)
- schwer- bzw. nicht siedende Produkte (Ar bis zu 50 Ma.%)

Die Verhältnisse der maximalen Produktausbeuten der drei Produktgruppen untereinander unterscheiden sich bei Anwendung der Verfahrensvarianten nicht voneinander; lediglich innerhalb der einzelnen Produktgruppen kommt es je nach Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Verteilungen. Dies stützt die Vermutung, daß nur ein bestimmter Anteil des Rückstandes zu einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen unter den gewählten Betriebsbedingungen umgewandelt werden kann. Alle weiteren Rückstandsbestandteile, entsprechend in etwa dem nicht verdampfbaren Anteil des Rückstandes, behalten ihre hochmolekulare Struktur bei und wandeln sich unter Zersetzung der sauerstoffhaltigen Reste - unter Bildung gasförmiger Produkte - im Falle der Gasphasenumsetzung im Zuge von Rekombinationsreaktionen zu einem koksartigen Feststoff und in der Flüssigphase, wo der Aufbau dieser hochmolekularen Strukturen durch den Wasserstoffdonator Tetralin verhindert werden kann, zu einem hochsiedenden zähflüssigen Produktgemisch um. Der Schlüssel zur Gewinnung größerer Anteile an einkernigen BTX-Aromaten dürfte im Auffinden geeigneter Reaktionsbedingungen und vor allem von Katalysatoren für die Spaltung der sehr stabilen Aryl-Aryl-Bindung der mehrkernigen Rückstandskomponenten liegen. In diesem Zusammenhang dürfte der Weg über eine Hydrierung einzelner Phenylringe in den Bi- und Polyphenylstrukturen und das anschließende Cracken der gebildeten leichter spaltbaren aliphatischen Bindungen zur Gewinnung niedermolekularer Verbindungen interessant sein.

Die bei der Rückstandsspaltung anfallenden Wertprodukte sind die BTX-Aromaten, sowie in geringerem Umfange das als Heizgas verwertbare Methan und der im Falle der Gasphasenumsetzung in der Wirbelschicht einen Beitrag zur Bereitstellung der für den Prozeß benötigten Wärmeenergie durch seine Verbrennung liefernde koksartige Feststoff. An eine Verwertung des hochsiedenden Destillationsrückstandes der Rührautokla-

venversuche z.B. als temperaturbeständiges Wärmeübertragungsmedium ist zu denken; dies müßte aber noch näher untersucht werden.

Am Beispiel der Wirbelschichtspaltung des DMT-Rückstandes sollen im folgenden einige Wirtschaftlichkeitsüberlegungen angestellt werden: Unter der Annahme eines kontinuierlichen Dauerbetriebes der Wirbelschichtanlage von 8 000 t/a müßten zur zentralen Aufarbeitung der in der BRD anfallenden DMT-Rückstände von ca. 20 000 t/a (vgl. Abschnitt 1.1.2) bei der in den hier beschriebenen Spaltungsversuchen eingestellten Katalysatorbelastung von bis zu 0.3 g/g-Kat. h unter Vernachlässigung einer möglichen Katalysatordesaktivierung ca. 1 t Katalysator je Reaktor bei wechselndem Reaktions- und Regenerationsbetrieb eingesetzt werden, d.h. bei einem anzustrebendem Verhältnis von Schichthöhe zu Durchmesser der Wirbelschicht von 1 müßten die Dimensionen der Wirbelschicht ca. 1000 x 1000 mm betragen. Die 20 000 t/a an Rückstand liefern ca. 5 000 t BTX-Aromaten, 1 900 t Methan und bis zu 10 000 t an koksartigem Feststoff.

Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit einer katalytischen Rückstandsspaltung gegenüber dem bisher fast ausschließlich praktizierten Verfahren der Verbrennung des Rückstandes und der damit verbundenen Nutzung seines Heizwertes ist der Erlös für die anfallenden BTX-Aromaten. Auf der Grundlage eines Wertes für die BTX-Aromaten von ca. 1000 DM/t (p-Xylol 1460 DM/t, Benzol 900 DM/t /99/) wird im folgenden der Erlös für die Rückstandsspaltprodukte dem Erlös bei einer reinen Verbrennung des Rückstandes gegenübergestellt:

DMT-Rückstand 20 000 t/a (BRD)	
<u>Verbrennung</u>	<u>katalytische Spaltung</u>
- Heizwert (28 700 kJ/kg) $5.7 \cdot 10^{14}$ J/a: $5.7 \cdot 10^6$ DM (10 DM/10^9 J /100/)	- 5 000 t/a BTX-Aromaten: $5.0 \cdot 10^6$ DM - 10 000 t/a Koks (Annahme Heizwert von Petrolkoks zu 29 300 kJ/kg): $3.0 \cdot 10^6$ DM - 1 900 t/a Methan (Heizwert 55 600 kJ/kg): $1.0 \cdot 10^6$ DM
$5.7 \cdot 10^6$ DM	$9.0 \cdot 10^6$ DM

Gegenüber der Verbrennung liegt die Wertschöpfung für die katalytische Aufarbeitung des Rückstandes bei 3.3 Mio.DM/a. Ein Gewinn ist jedoch nur dann gegeben, wenn die laufenden Betriebskosten und die Abschreibung für die Investitionen niedriger liegen als der Gesamterlös. Zu berücksichtigen sind weiterhin die Kosten für das Sammeln der Rückstände und den Transport, sowie die Aufarbeitung der BTX-Aromaten und des Methans. Die Auftrennung der Produkte in Einzelkomponenten ist aufwendig und dürfte wirtschaftlich nur in Anlagen über 100 000 t/a betrieben werden können, so daß der günstigste Standort für eine Rückstandsspaltanlage in der Nähe einer Anlage zur Aufarbeitung der BTX-Aromaten liegen dürfte. Bei den Rückstandsspaltungsprodukten der Flüssigphaseumsetzung liegen die Aufarbeitungsprobleme ähnlich. Über eine Verwendung und damit den Erlös für den anfallenden hochsiedenden zähflüssigen Destillationsrückstand läßt sich jedoch derzeit keine Aussage machen.

6. LITERATURVERZEICHNIS

1. Umweltschutz Fachserie 19, Reihe 1.2 (1975), Abfallbeseitigung im produzierenden Gewerbe und anderen Bereichen, Herausgeber Stat. Bundesamt
2. G.Collin, G. Grigoleit, G.-P. Bracker, Chem.-Ing.-Tech. 50, 836-841 (1978)
3. G.Collin, G. Grigoleit, E. Michel, Chem.-Ing.-Tech. 51, 220 (1979)
4. H. Sinn, W. Kaminsky, Rückführung von Abfällen zu Petrorohstoffen durch Pyrolyse, 260. Dechema-Kolloquium, 25. Okt. 1979
5. G. Collin, Abfall-Pyrolyseöle als neue organische Chemierohstoffe, 260. Dechema-Kolloquium, 25. Okt. 1979
6. W. Kaminsky, H. Sinn, Forschungsprogramm Wiederverwertung von Kunststoffabfällen, Verband der kunststofferzeugenden Industrie, Frankfurt 1981
7. W. Kaminsky, H. Sinn, Chem.-Ing.-Tech. 51, 419 (1979)
8. J. Menzel, Chem.-Ing.-Tech. 46, 607 (1974)
9. J. Menzel, Dissertation, Universität Hamburg 1974
10. H. Sinn, W. Kaminsky, J. Janning, Dechema Monographie 80, 1616 (1976)
11. H. Timmann, Dissertation, Universität Hamburg 1979
12. E. Katzschmann, Chem.-Ing.-Tech. 38, 1 (1966)
13. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 22, 529, Weinheim 1982
14. E. Dziwinski, J. Hetper, Z. Pokorska, Chem. Anal. (Warschau) 25, 1021-7 (1980)
15. Dewan, Krupp-Koppers Essen, Persönliche Mitteilung 1980
16. M. Baerns, Persönliche Mitteilung, Ruhr-Universität Bochum 1979
17. H. Büniger, Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochem. Compendium 78-79, 417-432 (1978)
18. F. Baumann, J.B. Lavigne, Gas Chromatog. Intern. Symp. 4, 139 (1963)
19. J.F. Walker, U.S. Patent 3,647,759 (1972)
20. S. Takeda, DOS 2 310 824 (1974)
21. R.T. Leibfried, DOS 2 429 352 (1975)
22. K. Pieroh, DPS 1192638 (1966)

23. K. Pieroh, DPS 1142858 (1963)
24. E. Dziwinski, Z. Pokorska, J. Hetper, Chim. Ind.(Mailand) 63, 569-71 (1981)
25. W.J. Farrissey, J. Am. Chem. Soc. 84, 1002 (1981)
26. R. Jacobi, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1982
27. Z. Pokorska et al., DOS 2 249 605 (1973)
28. H. Bünger, DOS DE 3011175A1 (1981)
29. A. Malkiewicz et al., DOS 2 655 463 (1977)
30. O. Bünger, DPS 2244662 (1975)
31. H. Bünger, DOS 2 427 875 (1975)
32. H. Bünger, U.S. Patent 4,092,481 (1978)
33. H.L. Hülsmann, DOS 1 568 421 (1970)
34. M. Grass, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1977
35. R. Lukas, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1979
36. E. Jones, P.D. Ritchie, J. Chem. Soc. 1960, 4141
37. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics Vol.5, 381 (1972)
38. C.D. De Puy, R.W. King, Chem. Revs. 60, 431 (1960)
39. J.C. Scheer, E.C. Kooyman, F.L.J. Sixma, Rec. Trav. Chim. 82, 1123 (1963)
40. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 11, 91, 4.Aufl. Weinheim 1976
41. E.M. Bilger, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 58, 823 (1936)
42. R.N. Bennent, A.A. Deans, J.G.H. Harris, J. Chem. Soc. 1958, 4508
43. C.D. Hurd, C.W. Bennett, J. Am. Chem. Soc. 51, 1197 (1929)
44. M. Szwarc, J.W. Taylor, J. Chem. Phys. 21, 1746 (1953)
45. R.C. Foreman, H.M. Mackinson, P.D. Ritchie, J. Chem. Soc. 1968, 2012
46. H. Meyer, A. Hoffmann, Monatshefte für Chemie 38, 343 (1917)
47. P.J. Pettit, R.B. Anderson, Can. J. Chem. Eng. 48, 196 (1970)
48. H. Adkins, H. Nissen, J. Am. Chem. Soc. 46, 130 (1924)
49. J.N. Pearce, C.N. Ott, J. Phys. Chem. 28, 1201 (1924)
50. J.N. Pearce, C.N. Ott, J. Phys. Chem. 31, 102 (1927)
51. J.N. Pearce, C.N. Ott, J. Phys. Chem. 36, 702 (1931)
52. Sabatier, Mailhe, Compt. rend. 154, 49 (1912)
53. V.A. Zakharenko, A.V. Lozovoi, Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii 34, Nr.3, 663 (1961)

54. A. Feinstein, E.K. Fields, U.S. Patent 3,935,263 (1976)
55. B. Westermann, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1976
56. H. Köhl, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1980
57. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 7, 782, New York 1979
58. L.W. Vernon, Fuel 59, 102 (1980)
59. R.S. Greensfelder, H.H. Voge, G.M. Good, Ind. Eng. Chem. 37, 1168 (1945)
60. H. Heineman, G.A. Mills, J.B. Hattman, F.W. Kirsh, Ind. Chem. 45, 130 (1953)
61. O.C. Hall, C.M. Cawley, J. Soc. Chem. Ind. 58, 7 (1939)
62. L.E. Gardner, US At. Energy Comm. IDO-16,858 (1963)
63. R.J. Wineman, D.A. Scola, Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Reprints I, No.4, B17-B23 (1960)
64. D.A. Scola, R.J. Wineman, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 2, 322 (1963)
65. D.D. Whitehurst, Coal Liquefaction, Academic Press, New York 1980
66. Y. Wen, E. Stanley Lee, Coal Conversion Technology, Addison-Wesley 1979
67. W. Wiser, Preprints Fuel Division ACS Meeting, 20, 122 (1975)
68. A.V. Sapre, B.C. Gates, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 20, 68 (1981)
69. A.V. Sapre, B.C. Gates, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 21, 86 (1982)
70. N.D. Taylor, A.T. Bell, Fuel 59, 499 (1980)
71. B. Strobel, G. Kölling, Hydrierende Spaltung von Biarylen, Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochem. Compendium 82-83, 299 (1982)
72. N.B. Colthup, Introduction to IR and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York 1964
73. C.G. Cannon, G.B.B.M. Sutherland, Spectrochimica Acta 4, 373-395 (1951)
74. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons, New York 1974
75. L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und Konstitution, Steinkopff, Darmstadt 1966

76. G. Löwenthal, Persönliche Mitteilung, Essen 1981
77. H.G. Franck, A. Knop, Kohleveredelung, Springer-Verlag 1979
78. E. Kreyszig, Statistische Methoden und ihre Anwendung, S. 333, 6. Aufl., Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1975
79. P. Schmidt, P. Walzel, Chem.-Ing.-Tech. 52, 304 (1980)
80. K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1976
81. N.A. Shakhova, G.A. Minaev, Intern Chem. Engng. Vol. 13, No.1, 65-68 (1973)
82. G. Thomas, Chem.-Ing.-Tech. 45, 716-723 (1973)
83. H. Meier zu Köcker, Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochem. 35, 113 (1982)
84. H. Meier zu Köcker, M. Saygili, Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochem. 36, 65 (1983)
85. A.E. Gavrilova, Izv. Akad. SSSR Otd. Chim. 1958, 981 engl. 952
86. R.J. Hooper, H.A.J. Battaerd, D.G. Evans, Fuel 58, 132 (1979)
87. J.M.L. Penninger, H.W. Slothboom, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 513 (1973)
88. J.M.L. Penninger, Int. J. of Chem. Kinetics 14, 761 (1982)
89. API Monograph Series (Tetralin), API Publication 705 (1978)
90. Y.K. Yen, D.E. Furlani, S.W. Weller, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24, 15 (1976)
91. W.R. Alcorn, G.E. Elliott, L.A. Cullo, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 1978, 11-20
92. D.D. Gertenbach, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 18, 102 (1979)
93. M.A. Shalabi, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 18, 474 (1979)
94. G. Mohan, H. Silla, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 20, 349 (1981)
95. S.S. Salim, A.T. Bell, Fuel 61, 745 (1982)
96. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd V/2b, 342 (1981)
97. H.I. Joschek, Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 3, 494ff, Weinheim 1973
98. Hydrocarbon Processing 60, Nov. 1981, 151 (1981)
99. Chem. Eng. News 60, No.22, 22-23 (1982)
100. Chem. Eng. News 61, No.10, 5 (1983)

101. L. Reh, Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie,
Bd. 3, 438ff, Weinheim 1973
102. D. Kunii, O. Levenspiel, Fluidization Engineering, S. 73,
John Wiley & Sons, New York 1980
103. J. Werther, Chem.-Ing.-Tech. 49, 193 (1977)
104. M. Baerns, Persönliche Mitteilung, Ruhr-Universität
Bochum 1979
105. Organikum, 15. Aufl., S. 461, VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1976

7. ANHANG

7.1 Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit von Gaswirbelschichten

7.2 Tabellen A1 bis A32

7.3 Abbildungen A1 und A2

7.1 Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit von Gaswirbelschichten

Das Katalysatorfestbett geht in den Wirbelschichtzustand über, wenn ein Kräftegleichgewicht zwischen der Reibungskraft der Gasströmung auf das Schüttgut und dem Gewicht aller Feststoffteilchen erreicht ist/101/:

$$\Delta p_L \cdot Q = Q \cdot H_L (1 - \epsilon_L) \cdot (\rho_K - \rho_G) \cdot g \quad (7-1)$$

hierin bedeutet:

Δp_L : durch das Wirbelbett verursachter Druckverlust der Gasströmung (N/m^2)

Q : Querschnittsfläche des leeren Reaktors (m^2)

H_L : Höhe der Schicht (m)

ϵ_L : relatives Zwischenkornvolumen (-)

ρ_K : scheinbare Dichte des Feststoffes (kg/m^3)

ρ_G : Dichte des Wirbelmediums (kg/m^3)

g : Gravitationskonstante (m/s^2)

Hieraus ergibt sich die Druckverlustformel der Wirbelschicht:

$$\Delta p_L = H_L \cdot (1 - \epsilon_L) \cdot (\rho_K - \rho_G) \cdot g \quad (7-2)$$

Dieser Druckverlust bleibt für eine stationäre Wirbelschicht konstant und ist im gesamten Bereich des Wirbelschichtzustandes unabhängig von der Anströmgeschwindigkeit.

Die auf das Leerrohr bezogene Lockerungsgeschwindigkeit u_L erhält man nach folgendem Ansatz /101/:

$$\frac{1.75}{\phi_S \cdot \epsilon_L^3} \cdot (Re_{K,L})^2 + 150 \frac{(1 - \epsilon_L)}{\phi_S^2 \cdot \epsilon_L^3} \cdot (Re_{K,L}) = Ar \quad (7-3)$$

hierin sind:

- $Re_{K,L}$: Reynolds-Zahl, bezogen auf Einzelteilchen
 bei Lockerung = $d_K \cdot u_L / \nu$
 Ar : Archimedes-Zahl = $d_K^3 \cdot g (\rho_K - \rho_G) / \nu^2 \rho_G$
 d_K : Teilchendurchmesser (m)
 ν : kinematische Zähigkeit (m^2/s)
 Oberfläche gleichvol. Kugel
 ϕ_S : Formfaktor = $\frac{\text{tatsächliche Teilchenoberfläche}}{\text{Oberfläche gleichvol. Kugel}}$

Die Verwendung der Beziehung (7-3) zur Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit u_L setzt die Kenntnis von ϕ_S und ϵ_L voraus. Diese Größen sind im allgemeinen nur angenähert bekannt.

Unter den im Rahmen dieser Arbeit zu realisierenden Betriebsbedingungen und bei den vorhandenen Reaktordimensionen und Katalysatorteilchengrößen ist mit Werten für $Re_{K,L} > 1000$ zu rechnen. In diesem Fall läßt sich die Lockerungsgeschwindigkeit u_L annähernd nach der Beziehung (7-4) berechnen/102/:

$$u_L^2 = \frac{d_K \cdot g (\rho_K - \rho_G)}{24.5 \rho_G} \quad (7-4)$$

Eine genaue Bestimmung der Wirbelpunktgeschwindigkeit läßt sich nach Werther/103/ folgendermaßen erreichen: Man bestimmt experimentell u_L und ϵ_L mit Luft oder Stickstoff unter definierten Bedingungen. Mit Hilfe von Gleichung (7-3) läßt sich dann der Formfaktor ϕ_S leicht berechnen. Da die Lockerungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Zähigkeit des Gases und von dessen Dichte unabhängig ist und da die Lockerungsporosität von der Gasart und dem Zustand des Gases nicht beeinflußt wird, kann man u_L nach der selben Gleichung für beliebige Zustände und Art des Wirbelmittels berechnen.

7.2 Tabellen A1 bis A32

Tabelle A1: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Voruntersuchungen /35/ zur Rückstandsspaltung in der Wirbelschicht bei 450°C

Reaktionsbedingungen					
Einsatzstoff	R-I	R-I	R-I	R-I	R-I
Lösungsmittel	-	-	pTE	pTE	pTE
Gesamteinsatz R-I g	100	76	25	92.5	37
Gesamteinsatz pTE g	-	-	99.1	93.1	147.2
Katalysator	A	B	A	C	A /Sand
Katalysatormasse g_K	400	400	400	400	250/250
Kat.belastung $g/g_K h$	0.25	0.13	0.044	0.17	0.081
H ₂ -Partialdruck bar	0.33	0.22	0.33	0.20	0.29
$\dot{V}_{N_2}$, Düse	Nl/h 50	92	50	120	50
$\dot{V}_{H_2}$, Wirbelsch.	Nl/h 50	46	50	76	75
$\dot{V}_{N_2}$, Wirbelsch.	Nl/h 50	40	50	50	50
Reaktionszeit h	1.0	1.46	1.42	1.33	1.83
Produktausbeuten Ma.%	A _R	A _R	A _E	A _E	A _E
Kohlendioxid	21.6	-	17.6	28.8	19.6
Methan	5.5	-	11.4	3.4	11.4
Benzol	9.2	5.5	0.7	3.0	0.9
Toluol	15.2	14.3	33.2	31.3	34.1
C ₈ -Aromaten	2.0	2.9	20.1	6.3	14.3
C ₉ -Aromaten	0.1	-	0.5	1.9	0.5
Koks berechnet	43.0	-	49.3	51.2	76.6

Katalysatoren: A = MoO₃-CoO/Al₂O₃ B = MoO₃/Al₂O₃ C = Zeolith MZ-3

Tabelle A2: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Versuche zur pTE-Spaltung bei Atmosphärendruck in der Wirbelschicht /35/

Katalysator	Temp. °C	Raumgeschw. Nl/l _K h	Einsatz mol/h	PH ₂ bar	Umsatz %	Benzol Toluol	Selektivität S C ₈ -C ₉ -Aromaten %
A	450	-	0.58	0.33	2.7	-	-
B	450	355.6	0.54	0.33	50.0	15	4
B	450	343.9	0.58	0.33	40.6	13	6
B	450	341.9	0.54	0.33	39.5	12	5
C	400	352.5	0.54	0.33	99.9	11	5
C	400	360	0.54	0.33	99.9	50	11
C	300	358.3	0.51	0.33	99.3	52	11
C	350	350.6	0.50	0.33	12.2	1	0.3
C	450	365	0.50	0.33	39.1	24	5.9
C	400	358.9	0.52	0.33	99.9	52	11
C	400	360.8	0.56	-	99.6	53	10
C	450	500	0.38	-	97.4	48	8
C	400	400	0.75	0.25	99.9	45	24
C	350	397.4	0.70	0.33	99.4	0.1	1
D	450	431.5	0.24	0.33	48.6	0.1	3
D	400	397.8	0.62	0.33	99.7	37	8
D	350	403.6	0.73	0.33	98.7	0.1	16
D	450	412.4	0.89	-	49.5	52	12
E	450	201	0.63	-	98.1	0.2	1
E	400	198.6	0.54	0.33	98.9	47	12
E	350	204.6	0.76	0.33	99.9	63	8
E	300	199.9	0.59	0.33	63.2	43	13
E	450	200.2	0.60	-	31.4	49	9
					99.8	25	6
						0.5	5
						48	12

Katalysatoren: A = Sand B = γ-Al₂O₃ C = MoO₃/Al₂O₃ D = MoO₃-CoO/Al₂O₃ E = Zeolith MZ-3
(jeweils 400g)

Tabelle A3: Zusammenstellung verschiedener physikalischer
Daten der Einsatzstoffe pTE und pTMBE

Substanz	pTE	pTMBE ¹⁾
Molgewicht	150.18	240.13
Schmelzpunkt [°C]	33.2	-
Siedepunkt [°C]	222.5 ⁷⁶⁰	224-228 ²⁰⁻²¹
Dichte [g/ml]	1.000 (90°C) 0.982 (100°C) 1.012 (80°C) 0.940 (160°C)	-
Farbe	farblos	farblos
Literatur	Beilstein 9, 484	Beilstein 9, E1, 193
Dampfdruckkurve pTE: $\log p = - \frac{3629.5}{T} - 5 \log T + 23.6704$ /104/		

- 1.) Der p-Toluylsäuretoluyylester wurde aus 4-Methylbenzyl-
alkohol und 4-Methylbenzoylchlorid nach der Einhornschen-
Methode /105/ dargestellt.

Tabelle A4: Herstellung der Wirbelschichtkatalysatoren

1. Herstellung des molybdänhaltigen Katalysators ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$):

400 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ der Korngröße 0.1 bis 0.16 mm wurden in 640 ml einer 136 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ enthaltenden Lösung eingebracht. Die Suspension wurde bei 60°C eine Stunde gerührt. Anschließend erfolgte die Abtrennung der Lösung vom Feststoff durch Filtration über eine Nutsche. Der Filterkuchen wurde dann bei 105°C innerhalb von ca. 12 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wurde die Katalysatorcharge in einem Luftstrom bei 500°C ausgeheizt (16 Stunden).

2. Herstellung des kobalt- und molybdänhaltigen Katalysators ($\text{MoO}_3\text{-CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$):

400 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden in 640 ml einer Lösung von 136 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 46.4 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ eine Stunde bei 60°C getränkt und anschließend wie unter 1. weiterverarbeitet.

Tabelle A5: Spezifikationsliste (Wirbelschichtanlage)

Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	techn. Daten
1	2	Druckminderer	Veriflo	HPR-800-4PM	für H ₂ und N ₂
2	2	Zweiwegemagnetventil	Metzenauer & Jung	8262C21	35 bar
3	1	Dreiwegkugelventil	Whitey	SS42XS6mm	
4	3	Feinreguliertventil	Haage	104.04M	
5	3	Absperrventil	Nupro	J-Serie	
6	6	Absperrventil	Whitey		
7	2	Mass Flowmeter	Hastings	EALL50KHP	0-50 000 sccm H ₂
8	1	Mass Flowmeter	Hastings	EALL10KHP	0-10 000 sccm N ₂
9	1	Sicherheitsventil	Hoke		Ablasdruck 35 bar
10	1	Manometer	Wiegand	311/160	100 bar Kl. 0.6
11	1	Manometer	Wiegand	311/160	60 bar Kl. 0.6
12	1	Membrankompressor	Hofer	MKZ 95-50	3 m ³ /h H ₂ bei 30 bar
13	1	Manometer	Wiegand		100 bar
14	2	Vorratsbehälter	Eigenbau Werkstatt		Glas, 500 ml
15	1	Durchgangsventil	Haage	200.04S	
16	1	Thermosstat/Relaisbox	Lauda	N-D8/17	Mallotherm
17	1	Kolbendosierpumpe	Dosapro Milton	Simplexteil D	30 bar
18	1	Wirbelschichtreaktor	Eigenbau Werkstatt		W.-Nr. 1.4988/86 650°C, 80 bar
a) Reaktorkopf					W.-Nr. 1.4988 L = 205 mm, ϕ_a = 128 mm

Spezifikationsliste (Wirbelschichtanlage) Fortsetzung

Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	techn. Daten
		b) Reaktorschicht			W.-Nr. 1.4988 L = 585 mm, ϕ_i = 50 mm
		c) Verdüsungzone			W.-Nr. 1.4988 L = 205 mm, ϕ_i = 50 mm
		d) Vorheizzone			W.-Nr. 1.4988 L = 120 mm, ϕ_i = 50 mm
19	1	Zweistoffdüse	Schlick Gmbh	970/4-S3	W.-Nr. 1.4401 Bohrung 0.5 mm, ohne Stellnadel, mit ver- änderter Abschlufkappe V4A
20	1	Mischkammer	Eigenbau Werkstatt		V4A, 50 bar
21	2	Gaswäscher	Eigenbau Werkstatt		L = 400 mm, ϕ_i = 50 mm ϕ_a = 90 mm Duran Glas
22	1	Gaswäscher	Eigenbau Werkstatt		Duran Glas
23	1	Kondensator	Eigenbau Werkstatt		V4A, 50 bar, L = 1000mm ϕ_i = 10 mm, ϕ_a = 15 mm
24	4	Kondensatoren	Eigenbau Werkstatt		V4A, 50 bar, L = 250 mm ϕ_i = 50 mm, ϕ_a = 90 mm
25	2	Kondensatoren	Eigenbau Werkstatt		V4A, 50 bar, L = 110 mm, ϕ_a = 40 mm
26	4	Kondensatabscheider	Eigenbau Werkstatt		

Spezifikationsliste (Wirbelschichtanlage) Fortsetzung

Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	techn. Daten
27	2	Probenahmezylinder	Whitey	304-HDF4-500	500 ml
28	2	Probenahmezylinder	Whitey	304-HDF4-150	150 ml
29	1	Zyklon	Eigenbau Werkstatt	V4A, 50 bar,	
				L = 100 mm, $\phi_a = 40$ mm	
30	1	Katalysatorauffanggefäß	Eigenbau Werkstatt	V4A, 50 bar,	
				L = 135 mm, $\phi = 70$ mm	
31	1	Differenzdruck-U-Rohr- manometer mit Flansch- glashalter	Eigenbau Merckens	PN 40	Füllstandsanzeiger 30bar
32	2	Absperrventil	Nupro	J-Serie	
33	1	Kontaktmanometer	Wiegand		bis 100 bar
34	1	Durchgangskugelhahn	Legris		NW 10
35	2	Zweiwegemagnetventil	Metzenauer & Jung	8263B17	100 bar, 205°C
36	16	Durchgangsventil	Whitey	1VS10mm	
37	1	Thermostat	Haake	FT	
38	1	Kryostat	Lauda	I UK 60SDW	
39	1	Dreiwegemagnetventil	Metzenauer & Jung	8314B7	35 bar
40	1	Manometer	Wiegand	311/160	40 bar Kl.0.6
41	1	Druckhalteventil	Veriflo	BPR40-600- 4K-BKP	bis 40 bar
42	1	Leitungsfilter	Nupro	SS-6-F-MM60	
43	1	Dreiwegekugelfventil	Legris		NW6

Spezifikationsliste (Wirbelschichtanlage) Fortsetzung

Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	techn. Daten
44	1	Strömungsmesser	Krohne	DK 48R	10 - 100 NI/h
45	2	Feinreguliertventil	Nupro		
46	1	Feinreguliertventil	Haage	104.04S	
47	1	Gasuhr	Brand	251605	10 l
48	2	Manometer	Wiegand	311/160	1 bar Kl. 0.6
49	1	Gaschromatograph	Intersmat	ICC 10m	WLD
50	1	Six-Port-Ventil	Intersmat	VIG 10	
51	1	Gaschromatograph	Perkin-Elmer	F22	2 FID
52	1	URAS	Hartmann & Braun	2T	Methan
53	1	Rechner-Integrator	Spectra-Physics	Autolab 23000-01	
54	2	Schreiber	BBC/Metrawatt	Servogor S	
55	1	Zweikanalschreiber	BBC/Metrawatt	Servogor SE 220	
56	1	Zwölfpunktdrucker	BBC/Metrawatt		
57	1	Mikrocomputer	Apple	II Plus	64K, Diskettenlaufwerk, Drucker
58	1	Thermoelementverstärker	Eigenbau Werkstatt		
59	1	A/D-Wandler	Eigenbau		
60	1	Digitalvoltmeter	Fluke Gmbh	8600A	
61	1	Digitalvoltmeter	Newport Electronics	216-1	
62	2	Zweipunktreger	Hartmann & Braun	Bitric M1B	20 - 400°C NiCrNi
63	2	Zweipunktreger	Hartmann & Braun	Bitric M1B	20 - 600°C NiCrNi
64	4	Thyristorschalter	Hartmann & Braun	RYMZ-20	20 A, 220 V

Spezifikationsliste (Wirbelschichtanlage) Fortsetzung

Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	techn. Daten
65	3	Meßstellenumschalter	Eigenbau		
66		Thermoelemente	Philips		NiCrNi
67		Heizleiter	Electrothermal	HC	bis 450°C, bis 800°C

Tabelle A6: Spezifikationsliste (Rührautoklavanlage)

Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	techn. Daten
1	2	Druckminderer	L'Air Liquide	D38/50	H ₂ und N ₂
2	5	Feinreguliertventil	Haage	104.04S	
3	1	Rührautoklav	Autoklav Engineers	E78-10777	300 ml, S.S. 316 Magnetantrieb, Heiz- mantel, 340°C 372 bar
4	1	Lüfter	Papst Motoren KG	4556/T	
5	1	Manometer	Wiegand	311/160	1 bar Kl. 0.6
6	1	Manometer	Wiegand	311/160	40 bar Kl. 0.6
7	1	Manometer	Druva	RM-63-250	250 bar
8	1	Temperaturregler	Hartmann & Braun	Bitric M1B	0 - 600°C NiCrNi
9	1	Thyristorschalter	Hartmann & Braun	RMZ-20	20 A, 220 V
10	1	Digitalvoltmeter	Fluke Gmbh	8600A	
11	1	Gasometer	Eigenbau Werkstatt		Glas, 10 l
12	1	Niveaugefäß	Eigenbau Werkstatt		Glas
13	1	Six-Port-Ventil	Supelco	2-2976	
14	1	Six-Port-Ventil	Intersmat	VIG 10	
15	1	Schreiber	BBC/Metrawatt	Servogor S	
16	1	Gaschromatograph	Varian	1420-1	2 WLD
17	1	Integrator	Spectra-Physics	Autolab 23000-1	
18	1	Druckminderer	Fuge-Welt		Edelgase
19	2	Thermoelemente	Philipps		NiCrNi
20	1	Gaschromatograph	Perkin-Elmer	Sigma 2E	mit Split, FID

Tabelle A7: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur thermischen Spaltung des p-Toluylsäuremethylesters

Versuch		pTE1	pTE2
Wirbelgut		400 g Sand	400 g Sand
Reaktionstemperatur	°C	450	450
Einsatz	mol/h	0.62	0.60
Gesamteinsatz	mol	0.62	0.60
Gesamtdruck	bar	1.0	1.0
H ₂ -Partialdruck	bar	-	1.0
$\dot{V}_{\text{Düse}}$	Nl/h	200 N ₂	200 H ₂
$\dot{V}_{\text{Wirbelsch.}}$	Nl/h	100 N ₂	100 H ₂
Versuchsdauer	h	1.0	1.0
Umsatz	%	4.1	5.2
Produkte:		A _{n,p} /%	A _{n,p} /%
Benzol		-	-
Toluol		0.6	0.8
p-Xylol		0.1	0.4
TMB		-	-
pTA		0.1	0.2
pTE		95.9	94.8
pTS		0.4	0.4
CO ₂		0.5	0.6
CH ₄		0.4	0.8
ΣC	%	98.0	98.0

Tabelle A8: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Spaltung von pTE in der Wirbelschicht am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator

Versuch		pTE3	pTE4	pTE7	pTE8
Katalysatormasse	g	400	400	400	400
Reaktionstemperatur	°C	450	450	450	450
Einsatz	mol/h	0.64	0.58	0.89	0.61
Gesamteinsatz	mol	0.64	0.75	2.90	2.44
Kat.Belastung	g/g _K ·h	0.24	0.22	0.33	0.23
Gesamtdruck	bar	1.0	1.0	1.0	1.0
H ₂ -Partialdruck	bar	-	-	1.0	1.0
$\dot{V}_{\text{Düse}}$	Nl/h	200 N ₂	200 N ₂	225 H ₂	229 H ₂
$\dot{V}_{\text{Wirbelsch.}}$	Nl/h	100 N ₂	100 N ₂	110 H ₂	110 H ₂
Raumgeschw.	Nl/h·l _K	755.6	751.3	852.0	847.7
Versuchsdauer	h	1.0	1.3	3.26	4.0
Umsatz	%	99.2	98.3	99.9	99.9
Produkte:	S _p /%	S _p /%	S _p /%	S _p /%	
Benzol	0.4	0.2	0.1	0.1	
Toluol	59.9	61.5	45.8	45.7	
p-Xylol	6.1	5.4	22.0	25.4	
m-Xylol	0.8	0.6	0.5	0.5	
o-Xylol	1.6	0.9	0.7	1.0	
TMB	0.5	0.5	0.8	0.8	
pTA	0.1	0.1	0.1	0.1	
pTS	0.1	0.1	-	-	
CO ₂	6.8	8.5	3.7	4.1	
CH ₄	6.0	5.6	9.6	12.3	
C ₂	0.2	0.2	0.1	0.1	
C ₂	0.2	0.3	0.2	0.1	
EC	%	83.0	84.4	83.7	90.1

Tabelle A9: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Spaltung von pTE in der Wirbelschicht am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator

Versuch	pTE9	pTE10	pTE11	pTE13	pTE14
Katalysatormasse	g	400	400	400	400
Reaktionstemperatur	°C	450	450	450	450
Einsatz	mol/h	1.00	0.96	0.63	0.62
Gesamteinsatz	mol	3.10	5.38	3.28	3.41
Kat.belastung	g/gK·h	0.38	0.36	0.24	0.23
Gesamtdruck	bar	5.4	6.2	10.2	30.0
H ₂ -Partialdruck	bar	5.4	6.2	10.2	30.0
V _{H₂} -Düse	l/h	1010	1100	2000	3000
V _{H₂} -Wirbelsch.	l/h	750	780	1500	3000
V _{Kreislauf}	l/h	-	-	-	3000
Raumgeschw.	l/h·l _K	4278.4	4564.3	8435.2	14456.3
Versuchsdauer	h	3.1	5.6	5.2	5.5
Umsatz	%	99.8	99.9	99.8	99.9
Produkte: S _p /%					
Benzol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Toluol	33.0	36.2	31.2	17.8	4.8
p-Xylol	47.3	44.2	45.2	60.6	70.6
m-Xylol	1.1	0.8	0.9	1.8	2.4
o-Xylol	0.8	0.7	0.7	0.8	1.0
TMB	0.6	0.5	0.6	1.0	1.6
PTA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PTS	-	-	-	-	-
CO ₂	5.0	1.8	4.1	1.6	0.6
CH ₄	8.5	10.3	7.2	15.3	18.1
C ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	-
C ₂	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
ΣC	%	95.0	99.5	99.5	99.3

Tabelle A10: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Spaltung von pTE in der Wirbelschicht am $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator

Versuch	pTE5	pTE6	pTE12	pTE15	pTE16
Katalysatormasse	400	400	400	400	400
Reaktionstemperatur °C	450	450	450	450	450
Einsatz	0.62	1.03	0.72	0.60	0.64
Gesamteinsatz	0.87	1.11	3.74	3.30	3.39
Kat.belastung	0.23	0.39	0.27	0.22	0.24
Gesamtdruck	1.0	1.0	5.2	10.0	30.0
H ₂ -Partialdruck	-	1.0	5.2	10.0	30.0
V Düse	200 N ₂	200 H ₂	1000 H ₂	2000 H ₂	3000 H ₂
V Wirbelsch.	100 N ₂	100 H ₂	750 H ₂	1500 H ₂	3000 H ₂
V Kreislauf	-	-	-	-	3000
Raumgeschw.	761.3	783.6	4283.6	8521.6	14587.3
Versuchsdauer	1.4	1.1	5.2	5.5	5.3
Umsatz	% 97.5	98.7	99.8	99.9	99.9
Produkte: Sp. / %					
Benzol	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
Toluol	64.8	47.7	34.8	15.8	5.2
p-Xylol	5.7	24.4	44.9	62.1	69.6
m-Xylol	0.6	0.7	0.8	1.8	2.3
o-Xylol	1.2	0.8	0.9	1.1	1.2
TMB	0.5	1.0	0.6	1.2	1.6
PTA	0.1	-	-	-	-
PTS	0.1	-	-	-	-
CO ₂	8.2	3.2	4.0	1.4	0.8
CH ₄	5.6	14.0	13.0	15.4	16.4
C ₂	0.2	0.3	0.1	0.1	-
C ₂	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2
ΣC	% 88.0	92.7	99.3	99.2	99.2

Tabelle A11: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Spaltung des pTMBE in der Wirbelschicht am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator

Versuch		pTMBE1	pTMBE2	
Katalysatormasse	g	400	400	
Reaktionstemperatur	°C	450	450	
Einsatz	mol/h	0.46	0.50	
Gesamteinsatz	mol	0.46	0.50	
Kat.belastung	g/g _K ·h	0.28	0.30	
Gesamtdruck	bar	1.0	10.2	
H ₂ -Partialdruck	bar	1.0	10.2	
$\dot{V}_{H_2, \text{Düse}}$	Nl/h	200	2000	
$\dot{V}_{H_2, \text{Wirbelsch.}}$	Nl/h	100	1500	
Raumgeschw.	Nl/h·l _K	744.8	8427.0	
Versuchsdauer	h	1.0	1.0	
Umsatz	%	93.6	98.6	
Produkte:	A _{n,p} / %	S _p / %	A _{n,p} / %	S _p / %
Benzol	0.1	0.1	0.1	0.1
Toluol	26.3	28.1	12.8	13.0
p-Xylol	42.6	45.5	63.3	64.2
m-Xylol	1.2	1.3	2.1	2.1
o-Xylol	0.6	0.6	1.0	1.0
TMB	0.8	0.9	1.0	1.0
pTA	0.4	0.4	0.1	0.1
pTS	0.8	0.9	0.2	0.2
pTMBE	6.4	-	1.4	-
CO ₂	4.4	4.7	2.8	3.0
CH ₄	1.2	1.3	2.2	2.2
C ₂ ⁼	0.1	0.1	-	-
C ₂	0.1	0.1	-	-
ΣC	%	85.1	86.1	

Tabelle A12: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchung
zur katalytischen Rückstandsspaltung

Versuch	RR1
Katalysator	400 g $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
Reaktionstemperatur $^{\circ}\text{C}$	460
Einsatzstoff	Rückstand R-I
Einsatz g/h	50
Gesamteinsatz g	140
Kat. Belastung $\text{g/g}_K \cdot \text{h}$	0.13
Gesamtdruck bar	1.0
H_2 -Partialdruck bar	1.0
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Düse Nl/h	200
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Wirbelsch. Nl/h	100
Versuchsdauer h	2.8
Produkte:	$A_{m,p}/\text{Ma.}\%$
Benzol	8.4
Toluol	14.1
p-Xylol	5.3
m-Xylol	0.6
o-Xylol	0.3
TMB	0.9
pTA	0.02
pTE	0.01
Unbekannte	8.0
CO_2	15.3
CH_4	7.4
$\text{C}_2^=$	0.01
C_2	0.02
$\Sigma A_{m,p}$ %	61.54

Tabelle A13: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur Auswahl eines Lösungsmittels für den Einsatz bei der katalytischen Rückstandspaltung am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator

Versuch	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
Einsatzstoff	MAC	EAC	MFO	EFO	DIO	EBZ	BUAC
Einsatz	g/h	1.47	1.32	1.42	0.78	0.96	1.58
Gesamteinsatz	mg/l	5.72	2.58	4.55	2.23	2.69	1.58
Reaktionstemp.	°C	407	405	400	400	403	450
Gesamtdruck	bar	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	30.0
H ₂ -Druck	bar	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	30.0
H ₂ -Düse	Nl/h	200	200	200	200	200	3000
H ₂ -Wirbelsch.	Nl/h	100	100	100	100	100	3000
H ₂ -Kreislauf	Nl/h	-	-	-	-	-	3000
Raumgeschw.	Nl/hl _K	799.2	791.1	796.6	762.0	771.7	14487.2
Versuchsdauer	h	3.9	2.0	3.2	2.8	2.8	1.0
Umsatz	%	100	100	100	100	12.3	100
Produkte: S _p	%						
Benzol	-	-	-	-	-	20.3	-
Toluol	-	-	-	-	-	5.7	-
Xylole	-	-	-	-	-	-	-
Säuren	12.0	1.3	-	0.3	-	-	0.2
CO	4.1	7.2	65.3	26.1	-	-	0.8
CO ₂	11.0	3.2	-	4.0	1.1	-	0.5
CH ₄	26.2	4.0	31.2	1.0	2.1	4.1	1.0
C ₂	3.3	26.0	2.2	43.2	25.0	-	0.02
C ₂	3.0	22.3	2.3	25.7	13.2	20.3	29.6
C ₃	-	-	-	-	-	-	4.8
C ₄	-	-	-	-	-	-	59.9
ΣC	59.6	64.3	101.0	100.3	41.4	94.0	96.82

Einsatzstoffe: MAC = Methylacetat; EAC = Ethylacetat; MFO = Methylformiat; EFO = Ethylformiat; Dio = Dioxan; EBZ = Ethylbenzol; BUAC = n-Butylacetat

Tabelle A14: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung

Versuch		RL1			
Einsatzstoff		30.0 Ma.% Rückstand R-I in BuAc			
Katalysator		400 g MoO ₃ /Al ₂ O ₃			
Gesamtversuchsdauer	h	8.32			
Reaktionsphase		1	2		
Einsatz Lösung	g/h	107.6	107.6		
Gesamteinsatz R-I	g	78.2	58.2		
Kat.belastung R-I	g/g _K h	0.081	0.080		
Gesamteinsatz BuAc	g	182.2	137.1		
Reaktionstemperatur	°C	403	401		
Gesamt-/H ₂ -Druck	bar	1.0	1.0		
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Düse	Nl/h	200	200		
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Wirbelsch.	Nl/h	200	200		
Reaktionszeit	h	2.42	1.82		
Regenerationszeit	h	1.25	1.25		
Umsatz BuAc	%	100	100		
Produkte:		A _E /Ma.%	A _R /Ma.%	A _E /Ma.%	A _R /Ma.%
Gasphase	CO	3.1		2.8	
	CO ₂	14.3		12.7	
	CH ₄	5.2		4.8	
	C ₂	3.2		2.2	
	C ₂	3.4		2.4	
	C ₃	4.7		4.5	
	C ₄	22.9		21.3	
	Flüssigphase	Benzol	0.6	2.1	0.6
Toluol		2.9	9.6	2.9	9.8
p-Xylol		1.4	4.6	1.4	4.8
m-Xylol		-	-	-	-
o-Xylol		-	-	-	-
TMB		0.2	0.8	0.3	0.9
Biphenyl		0.3	1.0	0.3	1.0
Säure		1.5	-	1.5	-
Unbek.		0.7	2.2	0.8	2.3
Feststoff	Koks	6.0	26.3	7.5	24.8
ΣA _E bzw. ΣA _R		Ma.%	70.4	46.6	66.0
					45.7

Tabelle A15: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung

Versuch		RL2			
Einsatzstoff		33.3 Ma.% Rückstand R-I in BuAc			
Katalysator		400 g $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$			
Gesamtversuchsdauer	h	5.43			
Reaktionsphase		1	2		
Einsatz Lösung	g/h	191.9	353.4		
Gesamteinsatz R-I	g	124.6	100.0		
Kat.belastung R-I	g/g _K h	0.16	0.29		
Gesamteinsatz BuAc	g	249.6	200.3		
Reaktionstemperatur	°C	450	450		
Gesamt-/H ₂ -Druck	bar	1.0	1.0		
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Düse	Nl/h	200	200		
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Wirbelsch.	Nl/h	200	200		
Reaktionszeit	h	1.95	0.85		
Regenerationszeit	h	1.62	1.50		
Umsatz	%	100	100		
Produkte:		A _E /Ma.%	A _R /Ma.%	A _E /Ma.%	A _R /Ma.%
Gasphase	CO	2.6		2.6	
	CO ₂	15.2		12.1	
	CH ₄	4.5		5.0	
	C ₂	2.3		2.0	
	C ₂	2.6		2.0	
	C ₃	2.5		3.9	
	C ₄	29.4		27.9	
Flüssigphase	Benzol	0.9	2.7	1.3	4.0
	Toluol	3.7	11.1	4.2	12.8
	p-Xylol	1.4	4.2	1.4	4.2
	m-Xylol	0.1	0.2	0.1	0.2
	o-Xylol	0.1	0.2	0.1	0.3
	TMB	0.1	0.4	0.2	0.7
	Biphenyl	0.4	1.3	0.6	1.8
	Säure	0.9	-	1.2	-
	Unbek.	0.9	2.8	1.2	3.8
Feststoff	Koks	10.2	30.7	9.1	27.3
ΣA _E bzw. ΣA _R	Ma.%	77.8	53.6	74.9	54.9

Tabelle A16: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung

Versuch		RL3			
Einsatzstoff		33.3 Ma.% Rückstand R-I in BuAc			
Katalysator		400 g $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$			
Gesamtversuchsdauer	h	4.65			
Reaktionsphase		1		2	
Einsatz Lösung	g/h	328.3		328.3	
Gesamteinsatz R-I	g	82.0		82.0	
Kat.belastung R-I	g/g _K h	0.27		0.27	
Gesamteinsatz BuAc	g	164.2		164.2	
Reaktionstemperatur	°C	476		473	
Gesamt-/H ₂ -Druck	bar	1.0		1.0	
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Düse	Nl/h	200		200	
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Wirbelsch.	Nl/h	200		200	
Reaktionszeit	h	0.75		0.75	
Regenerationszeit	h	1.00		1.00	
Umsatz BuAc	%	93.0		93.4	
Produkte:		A _E /Ma.%	A _R /Ma.%	A _E /Ma.%	A _R /Ma.%
Gasphase	CO	2.4		2.7	
	CO ₂	10.3		9.8	
	CH ₄	5.6		5.5	
	C ₂	1.8		1.9	
	C ₂	1.6		1.6	
	C ₂	3.8		3.2	
	C ₃	25.7		24.5	
	C ₄				
Flüssigphase	Benzol	1.1	3.2	1.2	3.4
	Toluol	3.9	11.7	4.2	12.5
	p-Xylol	1.9	5.8	1.8	5.3
	m-Xylol	0.1	0.3	0.1	0.3
	o-Xylol	0.1	0.3	0.1	0.3
	TMB	0.1	0.3	0.1	0.4
	Biphenyl	0.7	2.0	0.8	2.2
	Säure	2.5	-	2.6	-
	Unbek.	1.8	5.3	1.9	5.6
	BuAc	4.7	-	4.4	-
Feststoff	Koks	8.5	25.3	8.1	19.9
ΣA _E bzw. ΣA _R	Ma.%	77.8	53.6	74.9	54.9

Tabelle A17: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung

Versuch		RL4	RL11		
Einsatzstoff		33.3 Ma.% Rückstand R-I			
Katalysator		MoO ₃ /Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃		
Versuchsdauer	h	3.15	3.32		
Reaktionszeit	h	1.63	1.0		
Regenerationszeit	h	1.0	1.5		
Einsatz Lösung	g/h	160.1	200.9		
Gesamteinsatz R-I	g	86.9	66.9		
Kat.belastung R-I	g/g _K h	0.13	0.17		
Gesamteinsatz BuAc	g	174.1	134.0		
Reaktionstemperatur	°C	503	450		
Gesamt-/H ₂ -Druck	bar	1.0	30.0		
$\dot{V}_{H_2}$, Düse	Nl/h	200	3000		
$\dot{V}_{H_2}$, Wirbelsch.	Nl/h	200	3000		
$\dot{V}_{\text{Kreislauf}}$	Nl/h	-	3000		
Umsatz	%	100	91.2		
Produkte		A _E /Ma.%	A _R /Ma.%	A _E /Ma.%	A _R /Ma.%
Gasphase	CO	2.9		1.4	
	CO ₂	11.1		1.0	
	CH ₄	7.2		2.3	
	C ₂	2.3		0.2	
	C ₂	6.7		2.8	
	C ₂	5.0		2.3	
	C ₃	26.4		25.5	
	C ₄				
Flüssigphase	Benzol	1.4	4.2	0.3	1.1
	Toluol	4.1	12.2	1.3	4.0
	p-Xylol	1.7	5.0	1.2	3.2
	m-Xylol	0.1	0.3	<0.01	<0.01
	o-Xylol	0.1	0.3	<0.01	<0.01
	TMB	0.1	0.3	0.1	0.2
	Biphenyl	0.5	1.5	0.1	0.3
	Säure	1.2	-	5.7	-
	Unbek.	0.9	2.3	1.5	4.6
	BuAc	-	-	5.9	-
Feststoff	Koks	7.3	19.1	10.6	31.9
ΣA _E bzw. ΣA _R	Ma.%	79.0	45.2	62.2	45.8

Tabelle A18: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung

Versuch		RL5					
Einsatzstoff		33.3 Ma.% Rückstand R-I					
Katalysator		400 g $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$					
Gesamtversuchsdauer		h 9.55					
Reaktionsphase		1	2	3			
Einsatz Lösung	g/h	162.5	210.8	213.7			
Gesamteinsatz R-I	g	54.1	70.2	71.2			
Kat.belastung R-I	g/g _R h	0.13	0.17	0.18			
Gesamteinsatz BuAc	g	108.4	140.6	142.5			
Reaktionstemperatur	°C	450	450	450			
Gesamt-/H ₂ -Druck	bar	1.0	1.0	1.0			
V _{H₂} , Düse	Nl/h	200	200	200			
V _{H₂} , Wirbelsch.	Nl/h	150	150	150			
Reaktionszeit	h	1.0	1.0	1.0			
Regenerationszeit	h	1.5	1.5	1.5			
Umsatz BuAc	%	100	100	100			
Produkte:		A _E /Ma.%	A _R /Ma.%	A _E /Ma.%	A _R /Ma.%	A _E /Ma.%	A _R /Ma.%
Gasphase	CO	3.9		3.8		4.2	
	CO ₂	15.8		11.8		10.8	
	CH ₄	6.4		5.0		5.5	
	C ₂	2.5		1.9		2.1	
	C ₂	2.4		2.5		3.9	
	C ₃	4.9		4.4		3.8	
	C ₄	22.8		21.8		24.7	
Flüssigphase	Benzol	1.0	3.0	1.0	3.1	1.1	3.3
	Toluol	3.6	14.0	4.2	12.6	4.3	12.8
	p-Xylol	2.0	6.0	1.9	5.8	1.6	4.5
	m-Xylol	0.2	0.7	0.2	0.7	0.1	0.4
	o-Xylol	0.2	0.7	0.2	0.7	0.1	0.4
	TMB	0.3	0.8	0.3	0.8	0.1	0.4
	Biphenyl	0.6	1.9	0.6	1.8	0.5	1.5
	Säure	1.5	-	1.1	-	1.0	-
Feststoff	Unbek.	1.8	5.3	1.8	5.3	1.8	5.4
	Koks	10.0	30.2	8.5	25.7	8.3	24.9
ΣA _E bzw. ΣA _R		Ma.% 79.9	57.3	79.5	56.5	73.9	53.6

Tabelle A19: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchung zur katalytischen Rückstandsspaltung

Versuch		RL6			
Einsatzstoff		33.3 Ma.% Rückstand R-I in BuAc			
Katalysator		400 g $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$			
Gesamtversuchsdauer	h	6.63			
Reaktionsphase		1		2	
Einsatz Lösung	g/h	216.7		221.6	
Gesamteinsatz R-I	g	72.2		73.8	
Kat.belastung R-I	g/g _K h	0.18		0.18	
Gesamteinsatz BuAc	g	144.5		147.8	
Reaktionstemperatur	°C	450		450	
Gesamt-/H ₂ -Druck	bar	5.0		5.0	
$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Düse}}$	Nl/h	1030		1030	
$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Wirbelsch.}}$	Nl/h	750		750	
Reaktionszeit	h	1.0		1.0	
Regenerationszeit	h	1.5		1.5	
Umsatz BuAc	%	100		100	
Produkte:		A _E /Ma.%	A _R /Ma.%	A _E /Ma.%	A _R /Ma.%
Gasphase	CO	2.9		3.0	
	CO ₂	4.8		4.9	
	CH ₄	5.3		5.4	
	C ₂ H ₄	3.3		3.0	
	C ₂	7.5		6.9	
	C ₂	1.9		2.2	
	C ₃	32.4		32.5	
	C ₄				
Flüssigphase	Benzol	0.7	1.8	0.6	1.9
	Toluol	3.8	11.4	3.8	11.4
	p-Xylol	3.1	9.4	3.3	10.0
	m-Xylol	0.2	0.5	0.2	0.6
	o-Xylol	0.2	0.5	0.2	0.6
	TMB	0.1	0.3	0.2	0.6
	Biphenyl	0.5	1.5	0.6	1.7
	Säure	1.4	-	1.4	-
	Unbek.	1.4	3.7	1.3	3.9
Feststoff	Koks	5.7	17.2	6.2	18.6
ΣA _E bzw. ΣA _R	Ma.%	75.2	46.3	75.7	49.3

Tabelle A20: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung

Versuch		RL7			
Einsatzstoff		33.3 Ma.% Rückstand R-I in BuAc			
Katalysator		400 g $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$			
Gesamtversuchsdauer	h	5.6			
Reaktionsphase		1		2	
Einsatz Lösung	g/h	206.9		202.9	
Gesamteinsatz R-I	g	68.9		67.6	
Kat.belastung R-I	g/g _K h	0.17		0.17	
Gesamteinsatz BuAc	g	138.0		135.3	
Reaktionstemperatur	°C	450		450	
Gesamt-/H ₂ -Druck	bar	10.0		10.0	
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Düse	Nl/h	2000		2000	
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Wirbelsch.	Nl/h	1500		1500	
Reaktionszeit	h	1.0		1.0	
Regenerationszeit	h	1.0		1.0	
Umsatz BuAc	%	100		100	
Produkte:		A _E /Ma.%	A _R /Ma.%	A _E /Ma.%	A _E /Ma.%
Gasphase	CO	2.1		2.2	
	CO ₂	1.3		1.7	
	CH ₄	7.0		5.9	
	C ₂	0.6		0.9	
	C ₂	21.7		20.9	
	C ₃	0.3		0.3	
	C ₄	32.5		30.5	
Flüssigphase	Benzol	0.6	1.8	0.6	1.8
	Toluol	3.2	9.6	3.0	9.1
	p-Xylol	4.0	11.8	3.7	11.0
	m-Xylol	0.2	0.5	0.1	0.3
	o-Xylol	0.2	0.5	0.1	0.3
	TMB	0.1	0.3	0.1	0.3
	Biphenyl	0.6	2.0	0.6	1.7
	Säure	1.2	-	0.9	-
	Unbek.	1.2	1.7	1.1	3.0
Feststoff					
	Koks	6.5	19.6	7.0	21.0
ΣA _E bzw. ΣA _R	Ma.%	83.3	46.1	79.6	48.5

Tabelle A21: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung

Versuch		RL8			
Einsatzstoff		33.3 Ma.% Rückstand R-I in BuAc			
Katalysator		400 g $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$			
Gesamtversuchsdauer	h	5.93			
Reaktionsphase		1	2		
Einsatz Lösung	g/h	197.0	206.9		
Gesamteinsatz R-I	g	65.6	68.9		
Kat.belastung R-I	g/g _K h	0.16	0.17		
Gesamteinsatz BuAc	g	131.4	138.0		
Reaktionstemperatur	°C	450	450		
Gesamt-/H ₂ -Druck	bar	30.0	30.0		
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Düse	Nl/h	3000	3000		
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Wirbelsch.	Nl/h	3000	3000		
$\dot{V}_{\text{Kreislauf}}$	Nl/h	3000	3000		
Reaktionszeit	h	1.0	1.0		
Regenerationszeit	h	1.3	1.0		
Umsatz BuAc	%	100	100		
Produkte:		A _E /Ma.%	A _R /Ma.%	A _E /Ma.%	A _R /Ma.%
Gasphase	CO	1.1		1.0	
	CO ₂	0.5		0.5	
	CH ₄	4.0		4.1	
	C ₂	0.1		0.1	
	C ₂	24.4		24.1	
	C ₃	3.4		4.1	
	C ₄	30.3		30.3	
Flüssigphase	Benzol	0.7	2.1	0.6	1.8
	Toluol	2.5	7.4	2.7	8.0
	p-Xylol	3.9	11.6	3.9	11.7
	m-Xylol	0.1	0.2	0.1	0.2
	o-Xylol	0.1	0.2	0.1	0.2
	TMB	0.1	0.2	0.1	0.2
	Biphenyl	0.5	1.5	0.5	1.5
	Säure	1.0	-	0.8	-
	Unbek.	0.8	2.1	0.6	1.7
Feststoff	Koks	7.5	22.5	7.1	21.3
ΣA _E bzw. ΣA _R	Ma.%	81.0	47.8	80.7	46.6

Tabelle A22: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung

Versuch		RL9			
Einsatzstoff		33.3 Ma.% Rückstand R-I in BuAc			
Katalysator		400 g $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$			
Gesamtversuchsdauer	h	5.98			
Reaktionsphase		1	2		
Einsatz Lösung	g/h	209.8	157.3		
Gesamteinsatz R-I	g	69.9	40.3		
Kat.belastung R-I	g/g _K h	0.17	0.13		
Gesamteinsatz BuAc	g	139.9	80.8		
Reaktionstemperatur	°C	450	450		
Gesamt-/H ₂ -Druck	bar	10.0	10.0		
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Düse	Nl/h	2000	2000		
$\dot{V}_{\text{H}_2}$, Wirbelsch.	Nl/h	1500	1500		
Reaktionszeit	h	1.0	0.77		
Regenerationszeit	h	1.4	1.5		
Umsatz BuAc	%	100	100		
Produkte:		A _E /Ma.%	A _R /Ma.%	A _E /Ma.%	A _R /Ma.%
Gasphase	CO	1.4		1.3	
	CO ₂	1.0		0.9	
	CH ₄	3.4		4.6	
	C ₂ H ₄	0.2		0.3	
	C ₂ H ₂	21.4		21.2	
	C ₃ H ₈	0.3		0.4	
	C ₄ H ₁₀	31.2		32.8	
Flüssigphase	Benzol	0.5	1.6	0.5	1.5
	Toluol	2.6	7.6	2.6	7.7
	p-Xylol	4.2	12.5	4.1	12.3
	m-Xylol	0.2	0.6	0.1	0.5
	o-Xylol	0.3	0.7	0.2	0.7
	TMB	0.1	0.4	0.1	0.4
	Biphenyl	0.5	1.6	0.5	1.5
	Säure	1.1	-	0.7	-
	Unbek.	1.9	5.7	1.5	4.6
Feststoff	Koks	7.5	22.7	7.9	23.7
ΣA_E bzw. ΣA_R	Ma.%	77.8	53.4	79.8	52.9

Tabelle A23: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Rückstandsspaltung

Versuch		RL10			
Einsatzstoff		33.3 Ma.% Rückstand.R-I in BuAc			
Katalysator		400 g $\text{MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$			
Gesamtversuchsdauer	h	5.86			
Reaktionsphase		1	2		
Einsatz Lösung	g/h	184.8	197.0		
Gesamteinsatz R-I	g	69.5	65.6		
Kat.belastung R-I	g/g _K h	0.15	0.16		
Gesamteinsatz BuAc	g	139.3	131.4		
Reaktionstemperatur	°C	450	450		
Gesamt-/H ₂ -Druck	bar	30.0	30.0		
$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Düse}}$	Nl/h	3000	3000		
$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Wirbelsch.}}$	Nl/h	3000	3000		
$\dot{V}_{\text{Kreislauf}}$	Nl/h	3000	3000		
Reaktionszeit	h	1.13	1.0		
Regenerationszeit	h	1.23	1.18		
Umsatz BuAc	%	100	100		
Produkte:		A _E /Ma.%	A _R /Ma.%	A _E /Ma.%	A _R /Ma.%
Gasphase	CO	0.2		0.4	
	CO ₂	0.2		0.2	
	CH ₄	3.1		2.4	
	C ₂ H ₄	0.02		0.03	
	C ₂ H ₆	18.3		18.1	
	C ₃ H ₈	3.3		4.0	
	C ₄ H ₁₀	28.6		30.3	
Flüssigphase	Benzol	0.6	1.9	0.6	1.8
	Toluol	2.7	8.1	2.6	7.6
	p-Xylol	3.5	10.3	3.5	10.3
	m-Xylol	0.1	0.2	0.1	0.2
	o-Xylol	0.1	0.2	0.1	0.2
	TMB	0.1	0.2	0.1	0.2
	Biphenyl	0.5	1.4	0.4	1.3
	Säure	0.4	-	0.3	-
Feststoff	Unbek.	0.3	1.0	0.2	0.7
	Koks	9.1	27.3	8.8	26.4
ΣA _E bzw. ΣA _R	Ma.%	70.82	50.6	72.13	48.7

Tabelle A24: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Spaltung des Rückstandes R-I in Tetralin

Versuch	RA5	RA6	RA7	RA8	RA9	RA13	RA14	RA24
Katalysator	A	B	C	D	E	F	G	H
Kat.masse g	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.02	1.01
Einsatz R-I g	21.22	20.97	20.49	20.62	20.23	20.19	20.21	20.40
Einsatz Lsgm. g	101.40	100.64	100.43	101.13	101.26	100.48	100.38	100.62
T _R °C	450	452	450	450	450	450	450	450
H ₂ -Druck kalt ⁺	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2
H ₂ -Druck heiß ⁺	29.9	29.9	29.9	29.9	29.9	29.9	29.9	29.9
Enddruck heiß ⁺	125	132	104	112	113	103	121	122
Enddruck kalt ⁺	38	39	32	33	32	32	38	35
Aufheizzeit h	1.0	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Reaktionszeit h	2	2	2	2	2	2	2	2
Umsatz Lsgm. %	30.9	32.1	28.1	29.6	29.7	29.6	32.5	32.3
Produkte: A _g /Ma.%								
Feststoff	0.65	0.59	0.46	0.31	0.27	0.50	0.52	-
Destillationsrückstand	8.87	8.33	10.88	11.47	12.99	10.96	11.19	10.18
Gasphase:								
CO ₂	1.76	2.31	1.31	2.26	1.00	1.23	0.74	1.73
CH ₄	0.66	0.66	0.64	0.89	0.40	0.63	0.65	0.61
C ₂	0.82	1.02	0.41	0.54	0.32	0.45	0.41	0.70
C ₃	0.07	0.11	0.07	0.08	0.09	0.07	0.08	0.10
IGas	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05
IGas	3.35	4.13	2.47	3.82	1.84	2.40	1.91	3.19
Flüssigphase:								
Benzol	0.39	0.39	0.22	0.33	0.37	0.57	0.18	0.35
Toluol	1.33	1.28	0.88	1.24	1.24	1.19	0.80	1.29
Ethylbenzol	0.25	0.31	0.29	0.24	0.30	0.28	0.28	0.31
p-Xylol	0.69	0.71	0.24	0.21	0.38	0.34	0.26	0.44
o-Xylol	0.20	0.15	0.03	0.08	0.12	0.07	0.09	0.11
Indan	0.26	0.35	0.24	0.57	0.45	0.86	0.81	0.30
Butylbenzol	1.47	1.57	1.51	1.67	1.56	1.77	1.68	1.63
trans-Dekalin	1.86	2.12	1.81	2.01	1.93	2.03	1.64	1.93
U(1)	0.26	0.49	0.42	0.72	0.43	0.59	0.56	0.31
1-Methylindan	8.94	9.00	10.33	9.44	9.06	9.25	8.90	10.58
cis-Dekalin	1.08	1.12	1.08	1.22	1.25	1.46	1.01	0.97
U(2)	0.22	0.23	0.36	-	0.35	-	-	0.17
Tetralin	54.28	53.41	56.76	55.43	55.65	55.66	53.35	53.50
Naphthalin	13.49	13.49	10.11	9.63	11.02	9.52	14.04	12.37
U(3)	0.45	-	1.06	0.47	1.30	1.38	0.84	0.47
Biphenyl	0.25	0.27	0.13	0.20	0.21	0.28	0.11	0.23
lFlüssig	85.42	84.90	85.48	83.46	85.65	85.23	84.54	84.93
ΣA _g Ma.%	98.29	97.95	99.29	99.06	100.75	99.09	98.16	98.30

- ⁺ in bar

- Katalysatoren: A = MoO₃-CoO/Al₂O₃ (Wirbelsch.) B = MoO₃/Al₂O₃ (Wirbelsch.)
C = Pt/Al₂O₃ D = Zeolith-NZ-3
E = Cr₂O₃/Al₂O₃ F = Ni/Al₂O₃
G = 0.5% Pd/Al₂O₃ H = MoO₃-CoO/Al₂O₃

Tabelle A25: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur thermischen Spaltung des Rückstandes R-I

versuch		RA4	RA38
insatzstoff		R-I	R-I
insatzmenge	g	99.9	120.3
reaktionstemperatur	°C	450	450
2-Druck kalt	bar	12.2	-
2-Druck heiß	bar	29.9	-
2-Druck heiß	bar	-	4.9
nddruck heiß	bar	192	203
nddruck kalt	bar	65	63
ufheizzeit	h	0.5	0.5
reaktionszeit	h	0.33	0.33
produkte: A_R /Ma.%			
eststoff		53.2	57.1
asphase:			
O		21.3	21.4
O ₂		4.3	4.6
H ₄		1.2	0.9
2		0.1	-
ΣGas		26.8	27.1
lüssigphase:			
enzol		+	1.5
oluol		+	2.7
-Xylol		+	0.4
-Xylol		+	0.1
ΣFlüssig		+	4.7
A_R	Ma.%	80.0	89.3
+) nicht bestimmt			

Tabelle A26: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen mit Tetralin

Versuch	RA11	RA12	RA18	RA19	RA20	RA21
Einsatzmenge g	101.39	100.79	99.50	104.68	100.45	100.10
Katalysator	-	-	H	H	H	H
Kat.masse g	-	-	1.00	1.01	1.02	1.00
T_R °C	450	450	420	420	450	380
H ₂ -Druck kalt [†]	12.2	12.2	12.7	12.7	12.2	13.5
H ₂ -Druck heiß [†]	29.9	29.9	29.8	29.8	29.9	29.9
Enddruck heiß [†]	71	70	54	54	95	40
Enddruck kalt [†]	19	19	18	18	30	16
Aufheizzeit h	1.0	1.0	0.6	0.6	1.0	0.5
Reaktionszeit h	2	2	2	2	2	2
Umsatz %	13.7	15.4	8.5	8.2	25.4	0.9
Produkte: A _{s,p} /Ma.%						
Feststoff	0.34	0.11	0.30	0.04	0.01	0.02
Gasphase:						
CH ₄	0.06	0.06	0.02	0.01	0.03	0.001
C ₂ ⁴	0.03	0.03	0.01	0.01	0.06	0.002
C ₂ ³	0.01	0.02	-	-	0.02	-
EGas	0.10	0.11	0.03	0.02	0.11	0.003
Flüssigphase:						
Toluol	0.17	0.20	0.13	0.11	0.29	-
Ethylbenzol	0.30	0.38	0.14	0.10	0.32	-
Propylbenzol	-	-	-	-	0.20	-
Indan	0.14	0.47	-	-	0.48	-
Butylbenzol	1.04	1.21	0.39	0.23	2.04	0.08
trans-Dekalin	1.64	1.91	1.18	1.36	2.19	1.09
U(1)	0.32	0.42	0.05	-	0.44	-
1-Methylindan	9.36	8.89	2.14	2.23	10.05	0.36
cis-Dekalin	1.30	1.83	1.86	2.04	2.06	2.06
U(2)	0.11	0.11	0.11	0.17	0.62	0.63
Tetralin	81.97	80.40	86.95	87.20	70.87	94.14
Naphthalin	2.30	3.33	2.98	3.28	9.96	1.10
EFlüssig	98.65	99.75	95.93	96.72	99.52	99.46
ΣA _{s,p} Ma.%	99.09	99.37	96.26	96.78	99.64	99.48

- [†]) Druck in bar

Tabelle A27: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen mit Tetralin

Versuch		RA22	RA23	RA30	RA49	RA52
Einsatzmenge	g	101.07	100.12	101.00	100.66	100.28
Katalysator	H		H	H	H	-
Kat.masse	g	1.02	1.01	1.00	1.01	-
T _R	°C	450	450	450	450	450
H ₂ -Druck kalt	bar	20.3	12.2	12.2	-	-
H ₂ -Druck heiß	bar	49.7	29.9	29.9	-	-
H ₂ -Druck heiß	bar	-	-	-	4.9	4.9
Enddruck heiß	bar	108	107	86	74	52
Enddruck kalt	bar	32	32	25	21	7
Aufheizzeit	h	1.0	1.0	0.8	1.0	1.2
Reaktionszeit	h	2	4	1	2	2
Umsatz	%	21.8	36.5	16.1	23.8	15.3
Produkte: A _{m,p} /Ma.%						
Feststoff		0.09	0.07	-	-	0.11
Gasphase:						
CH ₄		0.03	0.08	0.01	0.02	0.02
C ₂		0.08	0.22	0.03	0.05	0.01
C ₃		0.13	0.39	-	0.01	-
ΣGas		0.24	0.69	0.04	0.08	0.03
Flüssigphase:						
Toluol		0.33	0.85	0.17	0.27	0.14
Ethylbenzol		0.32	0.90	0.11	0.34	0.34
Propylbenzol		0.21	0.22	0.12	0.16	-
Indan		0.27	0.51	0.31	0.17	0.14
Butylbenzol		2.15	3.29	1.22	1.43	0.75
trans-Dekalin		2.06	2.40	1.71	1.73	1.78
U(1)		0.32	0.51	0.20	0.27	0.36
1-Methylindan		9.67	16.33	5.29	7.09	7.28
cis-Dekalin		1.82	1.65	1.80	1.72	2.24
U(2)		0.21	0.19	0.14	0.19	0.39
Tetralin		74.30	60.35	79.70	72.35	80.47
Naphthalin		8.72	10.31	6.17	11.10	3.57
U(3)		-	0.95	-	-	-
ΣFlüssig		100.38	98.46	96.94	96.82	97.46
ΣA _{m,p}	Ma.%	100.71	99.22	96.98	96.90	97.60

Tabelle A28: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Spaltung von Modellsubstanzen in Tetralin am $\text{MoO}_3\text{-CoO}$ /Katalysator in Tetralin

Versuch	RA33	RA34	RA48	RA56	RA57
Modellsubstanz	Biphenyl	pTE	BBE	DMT	BDD
Einsatzmenge g	20.17	20.40	20.44	20.64	10.11
Einsatz Tetralin g	100.75	100.40	100.94	100.15	99.70
Katalysatormasse g	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00
T_R °C	450	450	450	450	450
H ₂ -Druck kalt bar	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2
H ₂ -Druck heiß bar	29.9	29.9	29.9	29.9	29.9
Enddruck heiß bar	95	116	110	77	85
Enddruck kalt bar	30	32	27	32	23
Aufheizzeit h	1.0	1.1	0.9	1.0	0.8
Reaktionszeit h	2	2	2	2	2
Umsatz Einsatz %	1.5	99.8	99.1	75.9	50.0
Umsatz Tetralin %	23.8	26.7	27.2	27.2	24.8
Produkte: $A_E/\text{Ma.}\%$					
Feststoff	-	0.14	0.12	0.11	0.01
Gasphase:					
CO ₂	-	1.12	0.90	0.80	0.59
CO	-	0.41	1.00	0.43	0.16
CH ₄	0.02	0.98	0.07	0.94	0.57
C ₂	0.05	0.09	0.08	0.04	0.03
C ₃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
EGas	0.09	2.64	2.06	2.73	1.37
Flüssigphase:					
Benzol	0.15	0.03	3.74	0.33	0.08
Toluol	0.24	3.46	5.07	0.42	0.15
Ethylbenzol	0.22	0.22	0.26	0.24	0.22
p-Xylol	-	0.83	0.04	0.09	-
o-Xylol	-	0.03	0.01	-	-
Propylbenzol	0.08	0.08	0.07	0.11	0.12
Indan	0.13	0.18	0.21	0.16	0.16
Butylbenzol	1.78	1.54	1.36	1.57	1.70
trans-Dekalin	1.67	1.71	1.70	1.66	1.72
U(1)	0.26	0.27	0.29	0.29	0.26
1-Methylindan	7.59	9.84	9.41	9.55	9.52
cis-Dekalin	1.24	1.50	1.42	1.17	1.45
U(2)	0.09	0.22	0.17	0.21	0.26
Tetralin	60.29	57.90	57.51	57.33	64.84
Naphthalin	7.57	7.64	7.80	7.59	7.43
U(3)	-	-	-	0.39	-
Biphenyl	16.27	-	-	-	0.005
pTE	-	0.01	-	-	-
BBE	-	-	0.16	-	-
DMT	-	-	-	4.11	-
BDD	-	-	-	-	4.60
Säure	-	-	-	1.18	2.30
EFlüssig	97.59	85.45	89.31	86.30	95.25
ΣA_E Ma. %	97.68	88.23	91.49	96.70	96.66

- *) Säure nicht bestimmt

- Modellsubstanzen: pTE = p-Toluylsäuremethylester
DMT = Dimethylterephthalat

BBE = Benzoesäurebenzylester
BDD = Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure-dimethylester

Tabelle A29: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur Spaltung des Rückstandes R-I in Tetralin

Versuch	RA10	RA25	RA26	RA27	RA28
Einsatzmenge R-I g	20.06	20.10	20.23	20.00	20.80
Einsatz Tetralin g	100.24	101.00	101.14	100.42	101.14
Katalysator	-	H	H	H	H
Katalysatormasse g	-	1.00	1.01	1.04	1.01
T _R °C	450	420	380	450	450
H ₂ -Druck kalt bar	12.2	12.7	13.5	20.3	12.2
H ₂ -Druck heiß bar	29.9	29.8	29.9	49.7	29.9
Enddruck heiß bar	100	69	41	130	146
Enddruck kalt bar	31	22	18	38	40
Aufheizzeit h	0.8	0.7	0.6	0.9	0.8
Reaktionszeit h	2	2	2	2	4
Umsatz Tetralin %	31.8	23.2	9.8	43.1	50.9
Produkte: A _R /Ma. %					
Feststoff	0.32	0.48	0.66	0.53	0.06
Destillationsrückstand	11.37	12.75	15.03	9.44	8.37
Gasphase:					
CO ₂	1.11	0.59	0.11	1.60	2.44
CO	0.77	0.38	0.07	0.56	0.62
CH ₄	0.42	0.29	0.01	0.71	0.97
C ₂ H ₆	0.08	0.01	-	0.10	0.23
C ₂ H ₄	0.01	-	-	0.05	0.09
Σ Gas	2.39	1.27	0.19	3.02	4.36
Flüssigphase:					
Benzol	0.20	-	-	0.31	0.75
Toluol	0.77	0.31	-	1.22	2.56
Ethylbenzol	0.30	0.09	-	0.30	0.66
p-Xylol	0.28	-	-	0.42	0.69
o-Xylol	0.07	-	-	0.10	0.10
Propylbenzol	0.12	-	-	0.17	0.07
Indan	0.19	-	-	0.25	0.22
Butylbenzol	1.42	0.50	-	1.70	2.06
trans-Dekalin	1.72	1.40	1.37	1.77	2.25
U(1)	0.38	-	-	0.27	0.45
1-Methylindan	9.93	3.34	0.42	9.65	14.05
cis-Dekalin	1.11	1.59	1.68	1.46	1.54
U(2)	0.12	0.22	0.08	0.36	0.29
Tetralin	54.44	68.40	77.57	55.98	40.52
Naphthalin	10.27	6.00	3.11	10.85	17.56
U(3)	0.98	1.08	-	1.11	0.36
Biphenyl	0.11	-	-	0.15	0.50
Σ Flüssig	82.42	82.94	84.23	86.05	84.62
Σ A _E Ma. %	96.50	97.44	100.11	99.04	97.41

- Katalysator H: MoO₃-CoO/Al₂O₃ (vgl. Tabelle 9)

Tabelle A30: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur Spaltung des Rückstandes R-I in Tetralin

Versuch	RA29	RA31	RA32	RA51	RA53
Einsatzmenge R-I g	20.12	20.29	20.39	20.55	20.20
Einsatz Tetralin g	99.53	100.95	101.14	100.30	99.65
Katalysator	H	H	H	H	-
Katalysatormasse g	1.00	1.00	1.01	1.00	-
T_R °C	450	450	450	450	450
H ₂ -Druck kalt bar	12.2	32.5	12.2	-	-
H ₂ -Druck heiß bar	29.9	79.6	29.9	-	-
H ₂ -Druck heiß bar	-	-	-	4.9	4.9
Enddruck heiß bar	87	143	68	77	76
Enddruck kalt bar	29	44	20	23	21
Aufheizzeit h	0.8	0.8	0.8	1.0	0.9
Reaktionszeit h	1	2	0	2	2
Umsatz Tetralin %	21.6	30.6	9.1	31.6	32.7
Produkte: A ₂ /Ma.%					
Feststoff	0.58	0.33	0.39	0.45	0.25
Destillationsrückstand	10.15	9.19	13.42	9.86	11.41
Gasphase:					
CO ₂	1.05	1.57	0.34	1.47	1.19
CO	0.57	0.54	0.33	0.97	0.88
CH ₄	0.43	0.71	0.12	0.55	0.24
C ₂	0.02	0.11	-	0.04	0.01
C ₃	0.01	0.04	-	0.01	-
IGas	2.09	2.98	0.79	3.04	2.32
Flüssigphase:					
Benzol	0.13	0.42	-	0.34	0.21
Toluol	0.59	1.36	0.16	1.26	0.75
Ethylbenzol	0.21	0.53	0.08	0.26	0.23
p-Xylol	0.20	0.63	-	0.40	0.28
o-Xylol	0.03	0.05	-	0.07	0.06
Propylbenzol	-	0.19	-	-	-
Indan	-	0.58	-	0.26	0.16
Butylbenzol	0.69	2.56	0.24	1.29	1.31
trans-Dekalin	2.05	1.98	1.04	1.73	1.85
U(1)	0.27	0.43	-	0.27	0.17
1-Methylindan	7.01	9.28	-	7.95	8.16
cis-Dekalin	2.19	1.27	1.58	1.44	1.55
U(2)	0.30	0.40	0.27	0.33	0.17
Tetralin	61.99	55.08	71.85	53.91	54.02
Naphthalin	7.62	10.27	3.74	12.66	12.72
U(3)	0.74	0.43	0.80	0.41	0.74
Biphenyl	0.08	0.28	-	0.17	0.07
EFlüssig	84.11	85.74	81.50	87.75	82.44
IA _E Ma.%	96.93	98.24	96.10	96.10	96.42

- Katalysator H: MoO₃-CoO/Al₂O₃ (vgl. Tabelle 9)

Tabelle A31: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur Spaltung der Rückstände R-II, R-III und des vorhydrierten Rückstandes R-I in Tetralin

Versuch	RA35	RA36	RA54	RA55	RA47
Rückstand	R-II	R-III	R-III	R-II	hydr. R-I
Einsatzmenge g	20.60	20.44	20.50	20.35	35.06
Einsatz Tetralin g	100.64	100.39	100.34	100.25	99.89
Katalysator	H	H	-	-	H
Katalysatormasse g	1.01	1.01	-	-	1.01
T_R °C	450	450	450	450	450
H ₂ -Druck kalt bar	12.2	12.2	-	-	12.2
H ₂ -Druck heiß bar	29.9	29.9	-	-	29.9
H ₂ -Druck kalt bar	-	-	4.9	4.9	-
Enddruck heiß bar	122	114	82	85	154
Enddruck kalt bar	39	34	21	23	43
Aufheizzeit h	1.0	0.8	0.9	0.9	0.8
Reaktionszeit h	2	2	2	2	2
Umsatz Tetralin %	31.9	30.6	32.7	32.0	38.4
Produkte: A_E /Ma.%					
Feststoff	0.25	0.06	0.44	0.11	0.14
Destillations- rückstand	8.62	10.77	11.72	9.69	13.98
Gasphase:					
CO ₂	1.62	1.73	0.86	1.58	2.36
CO	0.81	0.55	0.88	0.75	1.14
CH ₄	0.94	0.70	0.32	0.32	0.90
C ₂	0.11	0.09	0.05	0.05	0.13
C ₃	0.03	0.03	-	-	0.04
IGas	3.51	3.10	2.10	2.71	4.58
Flüssigphase:					
Benzol	0.37	0.28	0.25	0.34	0.45
Toluol	1.53	1.03	0.69	0.96	1.87
Ethylbenzol	0.30	0.29	0.21	0.22	0.37
p-Xylol	0.52	0.35	0.28	0.30	0.55
o-Xylol	0.10	0.05	0.03	0.05	0.12
Propylbenzol	0.12	0.12	0.12	0.12	0.10
Indan	0.31	0.23	0.47	0.38	0.22
Butylbenzol	1.68	1.46	1.49	1.40	1.38
trans-Dekalin	1.94	1.83	1.96	1.80	1.78
U(1)	0.63	0.27	0.19	0.27	0.27
1-Methylindan	11.00	9.40	9.29	8.31	8.64
cis-Dekalin	1.05	1.04	1.29	1.47	0.97
U(2)	0.19	0.24	0.24	0.27	0.18
Tetralin	53.56	54.79	53.09	53.68	43.10
Naphthalin	10.28	10.93	11.23	10.97	13.00
U(3)	0.84	0.61	1.35	1.16	1.23
Biphenyl	0.33	0.09	0.05	0.15	1.03
EFlüssig	84.75	83.03	82.26	81.83	75.45
ΣA_E Ma.%	97.13	96.96	96.52	94.34	94.15

- Katalysator H: MoO_3-CoO/Al_2O_3 (vgl. Tabelle 9)

Tabelle A32: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen zur Rückstandsspaltung in 1-Methylnaphthalin (1-Mn)

Versuch	RA39	RA40	RA41	RA42	RA43	RA44	RA45	
Rückstand	-	-	R-I	R-I	R-III	R-II	R-II	
Einsatzmenge	g -	-	19.51	20.40	20.56	21.03	21.05	
Einsatz 1-Mn	g 99.93	99.86	99.80	101.02	100.42	100.30	100.31	
Katalysator	H	H	H	H	H	H	H	
Katalysatormasse	g 1.00	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.01	
T _R	°C 450	450	450	450	450	450	450	
H ₂ -Druck kalt	bar 12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	
H ₂ -Druck heiß	bar 29.9	29.9	29.9	29.9	29.9	29.9	29.9	
Enddruck heiß	bar 41	40	105	108	94	100	98	
Enddruck kalt	bar 18	18	41	42	38	40	40	
Aufheizzeit	h 0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
Reaktionszeit	h 2	2	2	2	2	2	2	
Umsatz 1-Mn	% 10.9	8.9	33.4	33.5	29.7	29.1	28.0	
Produkte:	Ma.%	A _{m,p}	A _{m,p}	A _E	A _E	A _E	A _E	
Destillations- rückstand		5.32	4.66	19.39	20.30	21.78	22.56	20.99
Gasphase:								
CO ₂	-	-	2.97	3.05	2.50	2.36	2.18	
CO	-	-	1.01	1.00	0.91	1.29	1.20	
CH ₄	0.61	0.46	2.27	2.23	1.91	1.84	1.61	
C ₂	0.02	0.02	0.08	0.08	0.06	0.05	0.05	
EGas	0.63	0.48	6.33	6.36	5.37	5.53	5.02	
Flüssigphase:								
Benzol	-	-	0.38	0.35	0.22	0.41	0.37	
Toluol	-	-	0.49	0.61	0.54	0.66	0.57	
p-Xylol	-	-	0.27	0.29	0.17	0.25	0.23	
o-Xylol	-	-	0.02	0.03	-	0.02	0.03	
Naphthalin	5.51	3.88	16.41	16.08	13.94	12.04	11.54	
U(4)	2.58	2.35	0.85	0.91	2.27	2.20	2.01	
1-Mn	86.38	88.38	54.00	53.66	55.41	56.83	57.69	
Biphenyl	-	-	0.13	0.13	0.02	0.12	0.10	
EFlüssig	94.47	94.61	72.60	72.06	72.57	72.54	72.54	
IA _{m,p} bzw. IA _E Ma.%	100.42	99.75	98.32	98.71	99.72	100.63	98.46	

- Katalysator H : MoO₃-CoO/MoO₃ (vgl. Tabelle 9)

7.3 Abbildungen A1 und A2

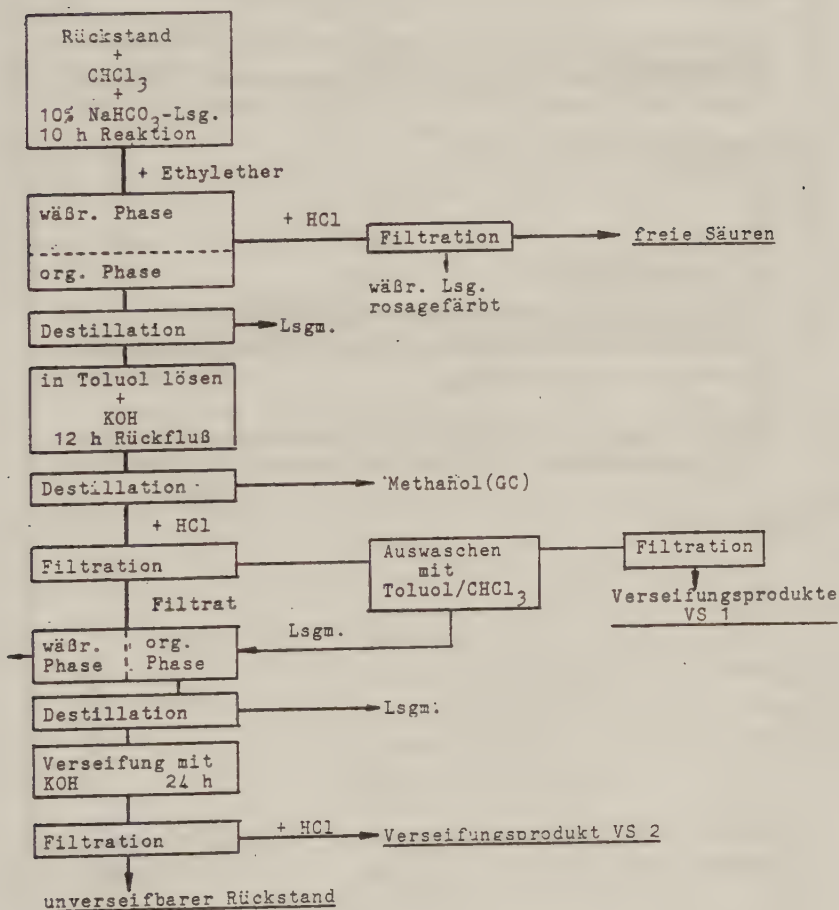
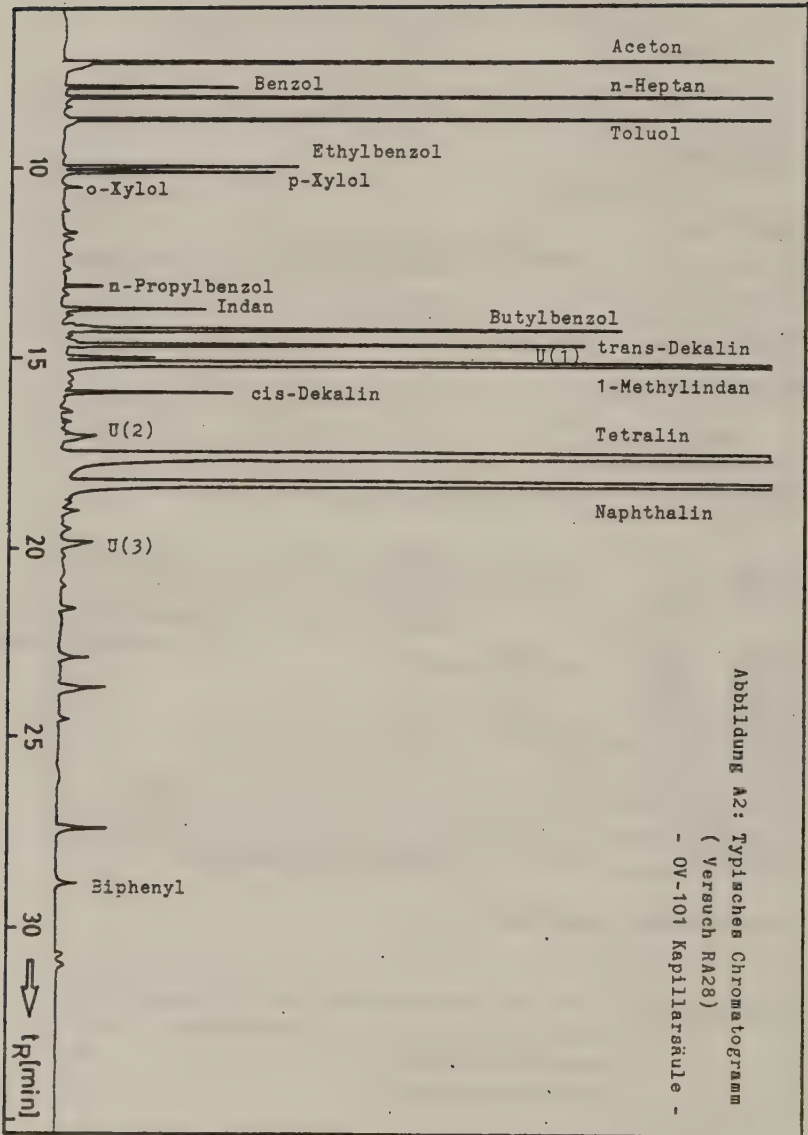


Abbildung A1: Schema des Trennungsganges zur Auftrennung des Rückstandes R-I in die Substanzgruppen: freie Säuren, verseifbare Anteile = VS 1 + VS 2, unverseifbarer Rückstand



Lebenslauf

Rainer Lukas

geboren	3. 9. 1954 in Essen
Eltern	Theodor Lukas und Pauline Lukas geb. Kleberg
Heirat	14. 6. 1983 mit Dr. Irmtrud Tophoff-Lukas geb. Tophoff-Kaup
Schulbildung	1961 bis 1965 Städt. kath. Volksschule in Essen-Bredeney 1965 bis 1973 Goethegymnasium in Essen-Bredeney Abitur: 24. 5. 1973
Studium der Chemie	Seit WS 1973/74 an der Ruhr-Universität Bochum Diplom: 27. 2. 1979 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Betreuung von Prof. Dr. M. Baerns " Zur heterogen katalysierten Dampfphasenspaltung aromatischer Carbonsäureester in einem Wirbelschichtreaktor "
Beginn der Arbeiten zur Dissertation	August 1979 an der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie, Prof. Dr. M. Baerns
Wissenschaftlicher Mitarbeiter	Seit Februar 1980 wissenschaftlicher Angestellter (BAT IIa) an der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie; Mitwirkung am Praktikum und zuständig für das Forschungsprojekt "Umwandlung hochsiedender petrochemischer Abfallstoffe zu in chemische Produktionsprozesse rückführbaren Wertprodukten"

